

Új lineáris, ojtásos és csillag polimerek szintézise kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval

Ph.D. értekezés

Kovács Orsolya

Kémia Doktori Iskola

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Budapest

Programvezető: Dr. Horváth István Tamás, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály

2007

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt köszönöm témavezetőmnek, Dr. Iván Bélának, a kémiai tudományok doktorának, tudományos osztályvezetőnek, egyetemi magántanárnak munkám figyelemmel kísérését és messzemenő támogatását. Köszönöm a kutatási lehetőségeket az MTA Központi Kémiai Kutatóközpontnak és az ottani dolgozóknak, elsősorban Dr. Szesztay Andrásnének, a kémiai tudományok kandidátusának, Tyroler Endréné technikusnak és a Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály minden dolgozójának a segítségét. Külön köszönet illeti Dr. Drahos Lászlót a tömegspektrometriás mérésekért és Dr. Szakács Zoltánt az NMR spektrumok kiértékelésében nyújtott segítségéért. Köszönöm a DSC mérésekkel végzett munkát és a mérések elvégzésére kapott lehetőséget. Köszönöm férjemnek, Kalincsák Ferencnek, hogy elkészítette az ESI spektrum kiértékeléséhez szükséges programot és egész családomnak, hogy lehetővé tették a doktori munka elvégzését valamint azt, hogy támogattak a dolgozat megírásában. Köszönöm továbbá mindazoknak a támogatását, akik bármilyen formában hozzájárultak ezen dolgozat megszületéséhez.

A dolgozatban leggyakrabban használt anyagnevek rövidítései

bpy	2,2'-bipiridil
HEA	2-hidroxietil-akrilát
MBP	metil-2-bróm-propionát
MMA	metil-metakrilát
<i>n</i>BA	<i>n</i> -butil-akrilát
PHEA	poli(2-hidroxietil-akrilát)
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -pentametil-dietilén-triamin
PMMA	poli(metil-metakrilát)
<i>Pn</i>BA	poli(<i>n</i> -butil-akrilát)
<i>Pn</i>BA-<i>ko</i>-PHEA	poli(<i>n</i> -butil-akrilát)- <i>ko</i> -poli(2-hidroxietil-akrilát)
(<i>Pn</i>BA-<i>ko</i>-PHEA)-<i>g</i>-PMMA	poli(<i>n</i> -butil-akrilát)- <i>ko</i> -poli(2-hidroxietil-akrilát)- <i>g</i> - poli(metil-metakrilát)
(<i>Pn</i>BA-<i>ko</i>-PHEA)-<i>g</i>-PS	poli(<i>n</i> -butil-akrilát)- <i>ko</i> -poli(2-hidroxietil-akrilát)- <i>g</i> -polisztirol
PS	polisztirol
pypt	<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin
S	sztírol

Tartalomjegyzék

I. BEVEZETÉS.....	1
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	3
II.1. BEVEZETÉS: A POLIMEREK JELLEMZÉSE ÉS ANALÍZISE.....	3
II.1.1. <i>A polimerek csoportosítása</i>	3
II.1.1.1. Általános áttekintés.....	3
II.1.1.2. Különböző polimer szerkezetek.....	4
II.1.2. <i>A polimerek jellemző adatai</i>	5
II.1.3. <i>Polimerek vizsgálatára alkalmazható analitikai módszerek</i>	7
II.2. A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ.....	8
II.2.1. <i>A klasszikus gyökös polimerizáció</i>	8
II.2.1.1. A gyökös polimerizáció elemi folyamatai.....	8
II.2.1.2. A gyökös homo- és kopolimerizáció alapvető törvényszerűségei.....	11
II.2.1.2.1. A gyökös homopolimerizáció kinetikája.....	11
II.2.1.2.2. A klasszikus gyökös kopolimerizáció kinetikája.....	12
II.2.2. <i>A kvázielő gyökös polimerizáció</i>	15
II.2.2.1. Az ideális elő polimerizáció.....	15
II.2.2.2. A kvázielő gyökös polimerizáció.....	15
II.2.2.2.1. A stabil gyökös kvázielő polimerizáció.....	17
II.2.2.2.2. A kvázielő reverzibilis addíciós-fragmentációs láncátadásos polimerizáció.....	20
II.2.2.2.3. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció.....	22
II.2.2.2.3.1. Bevezetés.....	22
II.2.2.2.3.2. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció mechanizmusa.....	22
II.2.2.2.3.3. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció kinetikája.....	23
II.2.2.2.3.4. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció monomerjei.....	24
II.2.2.2.3.5. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció iniciátorai.....	25
II.2.2.2.3.6. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció katalizátorai.....	27
II.2.2.2.3.7. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció reakciókörülményei.....	28
II.2.2.2.3.8. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció felhasználása különböző polimer szerkezetek szintézisénel.....	29
II.2.2.2.3.9. Szakirodalmi példák kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációra.....	33
II.2.2.2.3.10. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció ipari felhasználása.....	38
II.2.2.2.4. Az alternatív kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció.....	39
II.3. CÉLKITŰZÉSEK.....	41
III. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	42
III.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK.....	42
III.2. A FELHASZNÁLT ANYAGOK TISZTÍTÁSA.....	43
III.3. A KÍSÉRLETEK KIVITELEZÉSE.....	44
III.3.1. <i>A polimerizációs kísérletek kivitelezése</i>	44
III.3.2. <i>A poli(n-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát) funkcionálizálása</i>	45
III.3.3. <i>A csillag iniciátor szintézise</i>	46
III.3.4. <i>Az N-(n-pentil)-2-piridil-metánimin szintézise</i>	47
III.4. A POLIMEREK ANALÍZISE (BERENDEZÉSEK ÉS VIZSGÁLATI KÖRÜLMÉNYEK).....	47
IV. LINEÁRIS POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA KVÁZIÉLŐ ATOMÁTADÁSOS GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓVAL ÉS A POLIMEREK VIZSGÁLATA.....	48
IV.1. HOMOPOLIMERIZÁCIÓ.....	48
IV.1.1. <i>Lineáris poli(metil-metakrilát) előállítás 4-metil-benzil-bromid iniciátorral</i>	48
IV.1.1.1. Bevezetés.....	48
IV.1.1.2. A polimerizáció kinetikai vizsgálata.....	48
IV.1.2. <i>A lineáris poli(2-hidroxietyl-akrilát) és a lineáris poli(n-butil-akrilát)</i>	53
IV.2. KOPOLIMERIZÁCIÓ.....	54
IV.2.1. <i>Poli(n-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát)</i>	54
IV.2.1.1. Bevezetés.....	54
IV.2.1.2. A polimerizáció kinetikai vizsgálata.....	55
IV.2.1.3. A polimerizáció vizsgálatának értékelő összefoglalása.....	64

V. CSILLAG POLI(N-BUTIL-AKRILÁT)-KO-POLI(2-HIDROXIETIL-AKRILÁT) ELŐÁLLÍTÁSA KVÁZIÉLŐ ATOMÁTADÁSOS GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓVAL ÉS A POLIMERÉK VIZSGÁLATA.....	65
V.1. BEVEZETÉS	65
V.2. A CSILLAG INICIÁTOR KIVÁLASZTÁSA, SZINTÉZISE ÉS ANALÍZISE	65
V.2.1. <i>A csillag iniciátor kiválasztása és szintézise</i>	65
V.2.2. <i>A csillag iniciátor analízise</i>	67
V.3. A CSILLAG POLIMER ELŐÁLLÍTÁSA ÉS A POLIMERIZÁCIÓ KINETIKAI VIZSGÁLATA	68
V.3.1. <i>Amenetifém-halogenid és komplexképző arány</i>	72
V.4. A CSILLAG POLIMERIZÁCIÓ VIZSGÁLATÁNAK ÉRTÉKELŐ ÖSSZEFOGLALÁSA	73
VI. OJTOTT POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA KVÁZIÉLŐ ATOMÁTADÁSOS GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓVAL ÉS A POLIMERÉK VIZSGÁLATA	74
VI.1. BEVEZETÉS	74
VI.2. A LINEÁRIS POLI(N-BUTIL-AKRILÁT)-KO-POLI(2-HIDROXIETIL-AKRILÁT) FUNKCIONALIZÁLÁSA	75
VI.2.1. <i>A funkcionizált PnBA-ko-PHEA előállítása</i>	75
VI.2.2. <i>A funkcionizált lineáris PnBA-ko-PHEA analízise</i>	76
VI.3. POLISZTIROLI ILLETVE POLI(METIL-METAKRILÁT)-OT TARTALMAZÓ LINEÁRIS POLI(N-BUTIL-AKRILÁT) ALAPÚ OJTÁSOS POLIMERÉK	78
VI.3.1. <i>Bevezetés</i>	78
VI.3.2. <i>A polimerizáció lefolyásának vizsgálata</i>	80
VI.3.2.1. <i>Poli(n-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát)-g-polisztirol</i>	80
VI.3.2.2. <i>Poli(n-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát)-g-poli(metil-metakrilát)</i>	83
VI.3.3. <i>A lineáris poli(n-butil-akrilát) alapú ojtásos polimerék vizsgálata</i>	86
VI.4. A LINEÁRIS POLIMER SZERKEZETBŐL KIINDULÓ OJTÁSOS POLIMERIZÁCIÓ VIZSGÁLATÁNAK ÉRTÉKELŐ ÖSSZEFOGLALÁSA	89
VI.5. CSILLAG PnBA-KO-PHEA MAKROINICIÁTOROKBÓL ELŐÁLLÍTOTT OJTÁSOS CSILLAG POLIMERÉK	90
VII. ÖSSZEFOGLALÁS	94
VIII. SUMMARY	95
IX. IRODALOMJEGYZÉK	96
X. FÜGGELÉK	103
X.1. RECEPTYÜJTEMÉNY	103
X.1.1. <i>Lineáris polimerék előállítása kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerék analízise (IV. fejezet)</i>	103
X.1.1.1. <i>Poli(metil-metakrilát) előállítása 4-metil-benzil-bromid iniciátorral (IV. 1. fejezet)</i>	103
X.1.2. <i>Poli(n-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát) előállítása (IV.2. fejezet)</i>	104
X.1.2.1. <i>A kísérletek során felhasznált anyagok mennyiségei</i>	104
X.1.2.2. <i>Az ¹H-NMR spektrum kiértékelése</i>	104
X.1.2.3. <i>A kísérletek során felhasznált anyagok mennyiségei</i>	104
X.1.3. <i>Csillag poli(n-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát) előállítása kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerék vizsgálata (V. fejezet)</i>	104
X.1.3.1. <i>A csillag iniciátorok ¹H-NMR (a) és ¹³C-NMR (b) vizsgálatának kiértékelése</i>	104
X.1.3.2. <i>A csillag polimer előállítása során felhasznált anyagok mennyiségei (kinetikai mérések)</i>	105
X.1.4. <i>Ojtott polimerék előállítása kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerék vizsgálata (VI. fejezet)</i>	105
X.1.4.1. <i>Lineáris funkcionizált PnBA-ko-PHEA előállítása</i>	105
X.1.4.2. <i>Egy kísérlet során felhasznált anyagok mennyiségei</i>	105
X.1.4.3. <i>A (PnBA-ko-PHEA)-g-PS előállítása során felhasznált anyagok mennyisége egy konkrét esetben (T=125 °C)</i>	105
X.1.4.4. <i>A (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA előállítása során felhasznált anyagok mennyisége egy konkrét esetben (T=90 °C)</i>	106
X.1.4.4.1. <i>Komplexképző: 2,2'-bipiridil</i>	106
X.1.4.4.2. <i>Komplexképző: N-(n-pentil)-2-piridilmetánimin</i>	106
X.1.4.5. <i>Az ¹H-NMR spektrumok felhasználása a (PBA-ko-PHEA)-g-PS polimerék PS tartalmának meghatározására</i>	106
X.2. ESI SPEKTRUM ÉRTELMEZÉSÉT TÁMOGATÓ SZOFTVER FORRÁSKÓDJA	106

I. Bevezetés

A különböző polimerek illetve a belőlük készített műanyagok az ember mindennapjainak szerves részévé váltak, az élet hovatovább elképzelhetetlen lenne nélkülük. Ne csak a mindennapi használati cikkekre (evőeszközök, bútorok, csomagolóanyagok stb.) gondoljunk, a polimerek a gyógyászat (gyógyszerek, fecskendők, implantátumok stb.), az autóipar (autóalkatrészek, festékek stb.), vagy akár a hadipar és az űrkutatás elengedhetetlen kellékei is. A világon évente több mint 200 millió tonna polimert állítanak elő és ez a szám évről-évre dinamikusan növekszik. Nemcsak a „tömegműanyagok” iránt nő a kereslet, nagy igény van jól definiált szerkezettel rendelkező, meghatározott összetételű és tulajdonságú polimerek előállítására is. Ez az igény tette lehetővé és indokoltá a különböző kváziélő polimerizációs rendszerek terén az elmúlt évtizedekben folyó kutatást, amely különösen az elmúlt évtizedekben vált igen intenzívvé. Ezekkel a polimerizációs rendszerekkel lehetővé vált olyan, előre meghatározott szerkezettel rendelkező makromolekulák előállítása, amelyek a kívánt molekulatömeggel és a láncuk végein meghatározott csoportokkal rendelkeznek. Ezeknek az eljárásoknak nagy előnye, hogy napjainkban már bármelyik polimerizációs mechanizmussal, azaz anionos, kationos és gyökös polimerizációval is kivitelezhetők. Így a kváziélő módon polimerizálható monomerek igen széles skálája áll rendelkezésre.

Dolgozatomban a kváziélő polimerizációs rendszerek közül a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval foglalkozom. Ennek a módszernek a segítségével valósítottam meg különböző összetételű és szerkezetű, eddig a szakirodalomban le nem írt polimerek előállítását és az előállítások során alkalmazott eljárás lefolyásának vizsgálatát.

Elsőként vázlatosan áttekintem a polimerekkel kapcsolatos általános tudnivalókat, majd a hagyományos gyökös és a kváziélő gyökös polimerizáció alapvető kérdésköreit. A dolgozat korlátozott terjedelme miatt az irodalmi összefoglalóban csak azoknak a témaköröknek szentelek részletesebben figyelmet, amelyek a dolgozat témája szempontjából különösen lényegesek. Az irodalmi hivatkozások – ahol lehetséges – az *n*-butil-akrilát (*n*BA), a metil-metakrilát (MMA), a 2-hidroxietyl-akrilát (HEA) és a sztirol (S) polimerizációjának témaköréből kerülnek ki, a dolgozat középpontjában álló monomereknek megfelelően. A témában való mélyebb vizsgáldást elősegítendő igyekeztem minden témakörhöz hivatkozásként összefoglaló jellegű munkákat is megjelölni.

Az irodalmi összefoglalót követően a kísérleti részben részletesen beszámolok a felhasznált anyagokkal és eszközökkel kapcsolatos fontosabb információkról, a polimerizációk kivitelezésének és a kapott polimerek analízisének módjáról.

Ezt követi a kísérleti eredmények értékelése és a dolgozat összefoglalása. A dolgozat végén, a függelékben, a jobb áttekinthetőség kedvéért, ábrajegyzék és táblázatjegyzék illetve a kísérleti munka elengedhetetlen részét képező receptgyűjtemény található.

II. Irodalmi áttekintés

II.1. Bevezetés: a polimerek jellemzése és analízise

Először tekintsük át röviden a polimerekkel kapcsolatos alapfogalmakat [1-4] valamint a kinyerhető adatok szempontjából azokat az analitikai módszereket, amelyekkel a dolgozatunk alapjául szolgáló polimerek vizsgálatát végeztük.

A *polimer* szó a görög *poli*, azaz sok, és a *meros*, azaz rész szavak összevonásából ered és arra utal, hogy a polimerek nagyszámú, egy- vagy többfajta, azonos típusú atomcsoportból épülnek fel [5]. A polimereket felépítő azonos atomcsoportokat nevezzük monomer egységeknek, a képződésüket eredményező vegyületeket pedig monomereknek.

II.1.1. A polimerek csoportosítása

II.1.1.1. Általános áttekintés

A polimerek csoportosítására több lehetőség kínálkozik, tekintsünk át röviden néhány jellemzőbb csoportosítási elvet. A polimerek csoportosíthatók az eredetük szerint. Így beszélhetünk természetes alapú és szintetikus polimerekről. Természetes alapú polimerek közé tartozik például a cellulóz, míg a szintetikus polimerek egy képviselője a poli(vinilklorid). További csoportosítási szempont lehet az előállítás mechanizmusa. Így beszélhetünk *láncpolimerizációval* illetve *lépcsős polimerizációval* előállított polimerekről. A láncpolimerizáció során a monomerből melléktermékek keletkezése nélkül, láncreakcióban képződik a reakciótermék. Az így képződött polimerekre példa lehet a poli(metil-metakrilát) vagy a polisztirol. A polimerizációs folyamat láncvivő specieszének kémiai jellege alapján további csoportokba oszthatjuk a láncpolimerizációt. Így beszélhetünk (szabad) gyökök illetve ionos (kationos vagy anionos) polimerizációról.

A lépcsős polimerizáció során legalább két funkciós csoporttal rendelkező monomer molekulák lépnek reakcióba. A lépcsős polimerizáció történhet kisebb molekulatömegű termék keletkezése közben (pl. víz, hidrogén-klorid). Az ilyen polimerizációt polikondenzációnak nevezzük. Így állíthatók elő például karbonsavak és alkoholok reakciójával víz kilépése közben a poliészterek.

A polimerek felosztása történhet összetételük alapján is. Így megkülönböztethetünk homopolimereket és kopolimereket. (Erről bővebben lásd a II.2.1.2. és a II.2.2.3.8. fejeze-

tek.) A csoportosításra további lehetőséget kínálnak a polimerek előállítási körülményei. Így beszélhetünk többek között tömb (oldószermentes), oldószeres, emulziós és szuszpenziós eljárással előállított polimerekről.

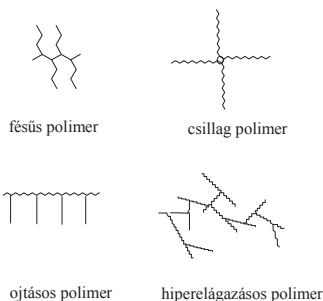
A polimerek osztályozása történhet a polimer molekulák alakja alapján is. Így megkülönböztethetünk lineáris és elágazott láncú polimereket. Az elágazott láncú polimereken belül pedig fésűs, csillag, hiperelágazásos és térhálós polimereket is találunk. (Ezekről, mivel a dolgozat szempontjából külön jelentőséggel bírnak, lásd még külön a II.1.1.2. fejezetet.)

Megjegyzendő, hogy a polimerek csoportosítása számos más szempont szerint is elképzelhető (pl. összetétel, tulajdonságok), azonban a csoportok illetve alcsoportok felsorolásakor a teljesség igényétől a korlátozott terjedelem miatt el kellett tekintenünk.

II.1.1.2. Különböző polimer szerkezetek

A legegyszerűbb polimer szerkezetek a lineáris makromolekulák. Ezek egyetlen hosszú láncnak tekinthetők, maga a lánc elágazást nem tartalmaz. A többi, bonyolultabb polimer szerkezet gyakorlatilag ilyen lineáris molekulákra tagolható. Így megkülönböztetünk többek között

- fésűs polimereket, amelyek egy főláncot és ahhoz monomeregységenként kapcsolódó oldalláncokat tartalmaznak;
- ojtásos polimereket, amelyek szerkezetükben nagyon hasonlítanak a fésűs polimerekhez, azonban ezekben a polimerekben nem minden monomeregységről indul polimer oldallánc;
- csillag polimereket, amelyek legalább három, egy központi magból kiinduló láncból állnak;
- hiperelágazásos polimereket, amelyek nem tagolhatók főláncra és oldalláncra, hanem oldalláncok sokaságának tekinthetők;
- dendrimereket, amelyek a hiperelágazásos polimerek „határesetének” tekinthetők, mivel szerkezetük megegyezik a hiperelágazásos makromolekulák szerkezetével, de bennük a láncok hossza azonos;
- térhálós polimereket, amelyekben a láncok egymással összekapcsolódnak, a polimer molekulán belül nemcsak ágszerkezet van, hanem a polimert felépítő molekulák zárt részeket, „gyűrűket” is alkotnak. A különböző polimer szerkezetek közül néhányat szemléletesen az 1. ábra mutat be.



1. ábra: A leggyakoribb polimer szerkezetek

II.1.2. A polimerek jellemző adatai

A polimer láncok méretét *átlagos molekulatömegükkel* szokás jellemezni. Mivel a polimerek képződése során nem csak adott hosszúságú polimer láncok keletkeznek, azaz a polimer nem monodiszperz, ezért beszélünk átlagos molekulatömegről. Azt, hogy a polimer láncok hossza milyen széles intervallumban mozog, a polimerek *molekulatömeg-eloszlása* adja meg. Annak függvényében, hogy milyen módszerrel mérjük a polimerek átlagos molekulatömegét, különböző átlagos molekulatömegekhez jutunk. A molekulák számától függő tulajdonságok mérésén alapuló eljárások *számszerinti átlagos molekulatömeget* (M_n), a molekulák méretét meghatározó módszerek *tömeg szerinti átlagos molekulatömeget* (M_w), a polimer oldat határviszkozitását mérő módszerek pedig *viszkozimetriás átlagos molekulatömeget* (M_v) szolgáltatnak (2. ábra). Az M_n meghatározása történhet például kriosztopiás, ebullioszkópiás vagy ozmometriás módszerrel, az M_w meghatározása pedig a polimer oldat fényszóródási vagy szedimentációs vizsgálatával. A különböző átlag molekulatömegek $M_n < M_v < M_w$ viszonyban vannak egymással (3. ábra). Ha a polimer minta monodiszperz, akkor a különböző átlagos molekulatömegek értéke egybeesik. Külön említést érdemel az $[\eta]=KM^\alpha$ összefüggés, amit Mark-Houwink egyenletnek szokás nevezni. Ebben az egyenletben az α paraméter a molekulák elágazottságának függvénye, és értékének meghatározásával a molekula szerkezetére (elágazottsági fokára) lehet következtetni.

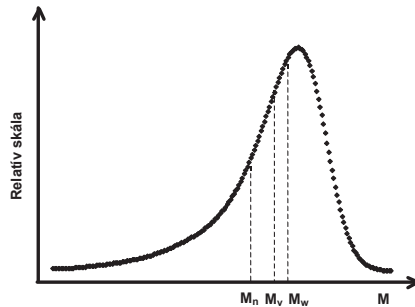
$$M_n = \frac{\sum_i^n N_i M_i}{\sum_i^n N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i^n w_i M_i}{\sum_i^n w_i} = \frac{\sum_i^n N_i M_i^2}{\sum_i^n N_i M_i}$$

$$M_v = \frac{\sum_i^n w_i M_i}{\sum_i^n w_i} = K[\eta]^\alpha$$

ahol M_i az i -dik speciesz molekulatömege
 N_i az M_i molekulatömeggel rendelkező láncok száma
 w_i az M_i molekulatömeggel rendelkező láncok tömege
 K és α állandók
 $[\eta]$ a határviszkozitás

2. ábra: Különböző átlagos molekulatömegek definíciói



3. ábra: Az átlagos molekulatömegek elhelyezkedése egy nem monodiszperz polimer molekulatömeg-eloszlás görbéjén

A polimerek molekulatömeg-eloszlását a $p = M_w/M_n$ értékkel, az úgynevezett polidiszperzitással (p) szokás jellemezni. Monodiszperz polimerek esetében ennek értéke 1.

A polimerek fizikai paramétereit közül az egyik leginformatívabb az *üvegesedési hőmérséklet* vagy *üvegesedési átmenet*. Nem kristályos polimerek esetében helyesebben *üvegesedési hőmérséklet tartomány* (T_g). A T_g -nél kisebb hőmérsékleten a polimerek szilárd

(esetleg kristályos) állapotban vannak, ezen hőmérséklet felett pedig viszkoelasztikus viselkedést mutatnak.

II.1.3. Polimerek vizsgálatára alkalmazható analitikai módszerek

Mint azt a fejezet bevezetőjében már említettem, ebben a részben a dolgozatban szereplő polimerek analíziséhez használt módszereket tekintem át röviden, elsősorban a módszer által nyújtott illetve nyújtható információk szempontjából. A dolgozat témájául szolgáló polimereket számos módszerrel vizsgáltuk, ezek közül talán legfontosabb a nem térhálós polimerek vizsgálatára alkalmazható gélpermeációs kromatográfia, amit az angol elnevezés alapján (Gel Permeation Chromatography) a GPC rövidítéssel jelölhetünk. A GPC mérés információt nyújt a polimer molekulatömeg-eloszlásáról, melynek felhasználásával a molekulatömeg-értékek és a makromolekulák átlagos elágazottsága számítható. A GPC egyes esetekben a konverzió követésére is alkalmas. Preparatív GPC-vel megvalósítható kisebb mennyiségű (néhány gramm) anyag kromatográfiás szétválasztása is. Megfelelő detektorokkal felszerelve a GPC számos polimerekkel kapcsolatos egyéb kérdés tisztázásában is segíthet (pl. polimer összetétel, végcsoport-analízis). A GPC kizárólag a berendezéshez tartozó oszlopok elválasztási tartományának megfelelő molekulatömegű minták analízisére alkalmas. A módszernek korlátot szabhat azonban a polimerek adott oldószerben vagy adott hőmérsékleten való kismértékű oldhatósága is.

A polimerek összetételéről ad felvilágosítást az Electrospray és a MALDI-TOF tömegspektrometria. Utóbbi alkalmas a molekulatömeg-eloszlás meghatározására is. A vizsgálható tömegtartomány Electrospray tömegspektrometria esetén általában 20 g/mol és 2000 g/mol között, MALDI-TOF tömegspektrometria esetén pedig általában 20 g/mol és 100000 g/mol között mozog.

A polimerek összetételének, végcsoportjának, esetleg szerkezetének vizsgálatára, illetve a konverzió követésére jól használható az ^1H -NMR spektroszkópia. A mérés során kapott spektrumon a jelek megfeleltethetők a polimer megfelelő H-csoportjainak, a jelek integrálásával pedig a polimer összetételéről kaphatunk felvilágosítást. A mérésnek elveikben csak az oldhatóság szab határt, az értékelhetőséget azonban befolyásolhatja a vizsgálni kívánt csoportok kis koncentrációja (pl. végcsoportanalízis esetén).

A polimerek T_g -jének meghatározása DSC (Differenciál Scanning Calorimetry) alkalmazásával lehetséges. A mérés során kapott termogram lefutása információt szolgáltat a polimer kristályosságáról illetve a belőle meghatározható, az üvegesedési átmenethez tartozó

hőmérsékletéről illetve hőmérséklettartományról. A DSC görbékből megállapítható továbbá, hogy több komponensből álló polimer esetén kialakul-e fázisszeperált szerkezet (ha igen, akkor annyi üvegesedési hőmérsékletet lehet megállapítani, ahány különböző T_g -jú anyag alkot a polimeren belül különböző fázist).

II.2. A gyökös polimerizáció

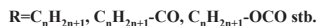
Polimerek előállítására számos lehetőség kínálkozik a kiindulási anyagok kémiai tulajdonságainak függvényében. A legismertebb eljárások közé tartozik az anionos, a kationos, a gyökös és a koordinatív (Ziegler-Natta) polimerizáció. A dolgozat témaválasztásához igazodva először tekintsük át röviden a gyökös polimerizáció alapvető folyamatait.

II.2.1. A klasszikus gyökös polimerizáció

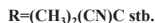
II.2.1.1. A gyökös polimerizáció elemi folyamatai

A gyökös polimerizáció során a polimer lánc kialakításában résztvevő komponensek kellő reaktivitással rendelkező gyökök. A gyökös polimerizáció első lépése az *iniciálás*. Az iniciálás során olyan gyökök keletkeznek, melyek a polimerizációs rendszerben található monomer molekulákkal reagálni képesek. Az iniciálás történhet iniciátorok segítségével. Ekkor az iniciátor molekulából, általában melegítés hatására, aktív gyökök keletkeznek, melyek a *láncindító lépés* során a polimerizációs rendszerben található monomer molekulákkal lépnek reakcióba. A hő hatására aktiválódó, széles körben használt iniciátorok a peroxid-, az azo és diazo típusú iniciátorok (4. ábra).

Peroxi iniciátorok:



Azo-típusú iniciátorok:



4. ábra: Néhány gyökös iniciátor

Az iniciálás végbemehet redoxirendszerek segítségével is. Ekkor az iniciáló gyök nem a kémiai kötés termikus bontása révén jön létre, hanem kémiai reakció(k) eredményeképpen, redoxi folyamatban.

Egyes reaktív monomerek esetében (pl. sztirol vagy metil-metakrilát) a polimerizáció külön adalékanyagok nélkül, például melegítés hatására (termikus öniniciálás) is megindulhat. Ilyenkor autopolimerizációról beszélünk. Az ilyen monomereket célszerű alacsony hőmérsékleten tárolni. A polimerizációt megakadályozandó a monomerhez általában ún. inhibitorokat adnak, amely gyökkfogóként szolgál és a termikus polimerizáció megindulását gátolja. Inhibitorként gyakran használnak kinonokat (5. ábra).

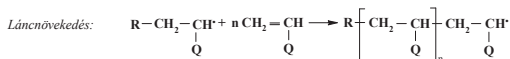
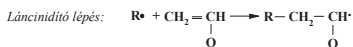


5. ábra: Egy gyakran használt inhibitor: a hidrokinon

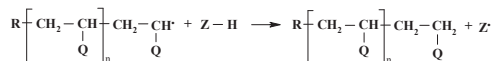
Az iniciálás történhet fotokémiai úton. Ekkor vagy magából a monomerből képződik aktív gyök fény hatására, vagy egy, a polimerizációs elegyhez adott adalékanyagból (iniciátorból). Végül az iniciálás történhet nagyenergiájú sugárzással is. Ekkor pl. γ -sugárzás hatására jönnek létre a rendszerben a polimerizáció iniciálására alkalmas gyökök. Mivel az ilyen sugárzások energiája a kémiai kötés energiájánál több nagyságrenddel nagyobb, az iniciálás nem szelektíven megy végbe.

A polimerizáció során az iniciálási és a láncindító lépést követően a képződött gyökből és a vele reagált monomermolekulából álló speciesz további monomer molekulákkal reagál. Ezt nevezzük *láncnövekedésnek*. A polimer lánc növekedése mindaddig folytatódik (egyéb esetleges gátló tényezőktől eltekintve), amíg monomer molekulák találhatók a rendszerben illetve amíg *láncletörő lépések* nem következnek be. Ez utóbbiakon a *láncátadást* és a *lánczáródást* értjük. A láncátadás történhet a polimerizációs rendszerben található komponensekre, például monomerre, polimer láncre vagy szennyezőanyagokra. A lánczáródás rekombinációval vagy diszproporcióval mehet végbe, például két láncvég reakciója során vagy a láncvég és egy iniciátor gyök reakciójával. A láncletörő lépések közös jellemzője, hogy a polimerizáció szempontjából kedvező láncnövekedés képességét veszti el a polimer lánc, innen ered a „láncletörő” elnevezés. Ezeket, a gyökös polimerizáció során lejátszódó főbb folyamatokat szemlélteti az olefinvegyületek polimerizációjára gyökös iniciátor alkalmazása

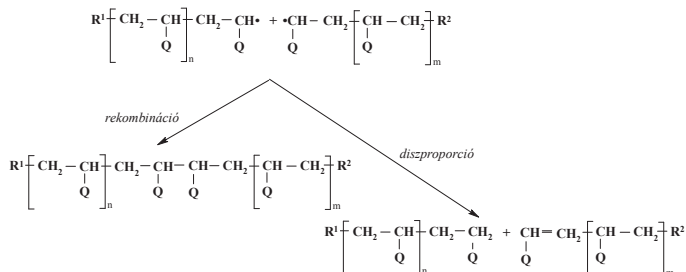
esetén az általában energetikailag legkedvezőbb folyamat végbemenetét feltételezve a 6. ábra.



Láncátadás:



Lánczáródás (polimer láncok reakciójával):



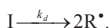
6. ábra: Az olefinvegyületek gyökös polimerizációja

Mivel a klasszikus gyökös polimerizáció során nemcsak a polimerizáció szempontjából előnyös folyamatok zajlanak le, hanem láncletörő lépések is, ezért a keletkező polimer láncok hossza tág intervallumon belül mozog (széles a polimer molekulatömeg-eloszlása, lásd II.1.2. fejezet), nehézkesen tervezhető az előállítandó polimer molekulatömege és a képződő polimer nem rendelkezik jól definiált végcsoporttal, ami a polimeren végrehajtandó további kémiai módosítás lehetőségét megnehezítheti. Ezekre a problémákra nyújtanak megoldást a II.2.2. fejezetben tárgyalandó kváziélő gyökös polimerizációs technikák.

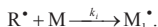
II.2.1.2. A gyökös homo- és kopolimerizáció alapvető törvényszerűségei

II.2.1.2.1. A gyökös homopolimerizáció kinetikája

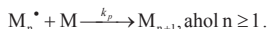
A gyökös homo- és kopolimerizáció folyamatának jobb megértéséhez tekintsük át röviden ezen polimerizációk kinetikai törvényszerűségeit. A gyökös polimerizációk kinetikai leírásánál néhány egyszerűsítéssel célszerű élni. Egyrészt fel kell tenni, hogy az aktív gyökök reakciókészsége (így a lánczáródás mértéke is) a láncnövekedés közben független a polimer lánc hosszától, illetve, hogy a polimerizációs rendszerben a gyökök koncentrációja nem változik, azaz a gyökök képződési és fogyási sebessége azonos (kvázistacionárius folyamat). Az iniciálás során az iniciátor molekulából (I) két aktív gyök (R^\bullet) keletkezik k_d sebességi állandóval



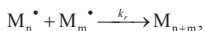
A keletkezett gyök reagál a polimerizációs rendszerben levő monomer molekulákkal (M) k_i sebességi állandóval és így indul meg a lánc növekedése



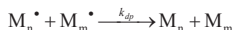
Ezt követően az aktív species (M_n^\bullet) további monomer molekulákkal reagál k_p sebességi állandóval



A polimerizáció végét a lánczáródás jelenti, amely vagy rekombinációval (sebességi állandója k_r)



vagy diszproporcióval (sebességi állandója k_{dp})



megy végbe. Mivel a polimerizáció során a monomer fogyása egyenértékű a polimer növekedésével, ezért először írjuk fel a monomer fogyására vonatkozó sebességi egyenletet. Mivel monomer molekulák a polimerizációs elegyből részben az iniciálás, részben pedig a láncnövekedés során fogynak el, ezért a monomer fogyásának sebessége $(-\frac{d[M]}{dt})$ az iniciálás (v_i) és a polimerizáció sebességének (v_p) az összege:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_i + v_p.$$

Tekintetbe véve, hogy a láncnövekedésben résztvevő monomer molekulákhoz képest elenyészően kevés monomer molekula reagál az iniciátorból keletkező gyökökkel (ha hosszú polimer láncot szintetizálunk), v_i elhanyagolható:

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p,$$

Mivel a polimerizáció egyenkénti láncnövekedési lépések sorozata, ezért összegzésképpen azt írhatjuk, hogy

$$v_p = k_p [M_n \cdot] [M],$$

ahol $[M_n \cdot]$ a polimerizációs elegyben levő láncnövekedésben résztvevő polimer gyökök koncentrációja. Mivel a kezdeti feltételek alapján az iniciálás és a lánczáródás sebessége (v_{iz}) azonos, ezt a lánczáródás sebességét leíró egyenletben rögtön fel is tüntetjük:

$$v_i = v_{iz} = 2k_{iz} [M_n \cdot]^2.$$

A lánczáródás sebességi állandója előtt álló együttható konvencionálisan arra utal, hogy a lánczáródás mindig egy gyökpár reakciója révén jön létre. A két utolsó egyenletből a polimerizáció sebességét megadó következő összefüggéshez juthatunk:

$$v_p = k_p [M] \left(\frac{v_i}{2k_{iz}} \right)^{1/2}.$$

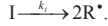
Egy igen fontos következtetés vonható le ebből az egyletből: az iniciálás sebességének kétszeresére növelése nem kétszeresíti meg a polimerizáció sebességét.

II.2.1.2.2. A klasszikus gyökös kopolimerizáció kinetikája

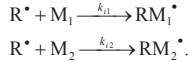
Kopolimerizációról akkor beszélünk, ha a polimerizációs rendszerbe két különböző monomert juttatunk, amelyek a polimerizáció során egymással is polimerizációs reakcióba lépnek. Ilyen esetben a homopolimerizációhoz képest annyival lesz bonyolultabb a helyzet, hogy a monomerek velük azonos és velük nem azonos szerkezetű polimer láncvéggel is reakcióba léphetnek, ráadásul annak valószínűsége, hogy egy adott monomer egy vele azonos szerkezetűvel, vagy egy vele nem azonos szerkezetűvel lép kapcsolatba nem azonos. Ennek jobb megértéséért tekintsük át röviden a klasszikus gyökös kopolimerizáció kinetikáját!

Ugyanúgy, mint a homopolimerizáció esetében, itt is bizonyos egyszerűsítésekkel kell élnünk. Egyrészt feltesszük, hogy a növekvő polimer lánc hosszúsága és a láncba már beépült monomerek, kivéve a láncvégen lévő legutolsót, nem befolyásolják a növekedésben résztvevő gyökök reaktivitását. Másrészt feltesszük, hogy a láncvégeken levő gyökök koncent-

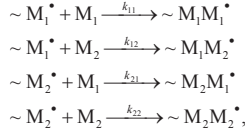
rációja a polimerizáció folyamán állandó. A kopolimerizáció elemi lépései a homopolimerizációéval azonosak. Az iniciálás során az iniciátor molekula (I) homolitikusan kettéhasad aktív gyökök (R^\bullet) keletkezése közben (k_i sebességi állandóval):



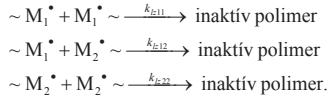
Ezek az aktív gyökök reagálnak a polimerizációs rendszerben levő monomer molekulákkal (k_{11} illetve k_{12} sebességi állandóval, ahol 1 illetve 2 a monomerek megkülönböztetésére szolgáló indexek):



Az iniciálást a láncnövekedés követi, amelynél csak a láncvégi illetve az azzal reagáló monomer egység minősége meghatározó a kezdeti feltételek értelmében:



ahol a sebességi állandók első indexe a láncvégi monomer egységre, a második indexe pedig a láncvéggel reagáló monomerre vonatkozik. A polimerizáció végét pedig a lánczáródás jelenti:



Mivel a monomerek elsősorban a láncnövekedés során fogynak el a polimerizációs elegyből, ezért az iniciálás során elfogyó monomereket elhanyagoljuk és csak a láncnövekedés folyamatával foglalkozunk. Ennek megfelelően az egyes monomerek fogyása, azaz a láncba való beépülése a következők szerint alakul:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = v_{11} + v_{21} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = v_{22} + v_{12} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2]$$

Az M_1^\bullet és az M_2^\bullet specieszek keletkezése és fogyása elsősorban az egymásba való átalakulás során történik, az iniciálás és a lánczáródás során történő koncentrációváltozást elhanyagoljuk. Mivel a kezdeti feltételeknek megfelelően az $[M_1^\bullet]$ és az $[M_2^\bullet]$ a polimerizációs elegyben állandó, ezért

$$\frac{d[M_1^\bullet]}{dt} = v_{21} - v_{12} = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] - k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = 0$$

$$\frac{d[M_2^\bullet]}{dt} = v_{12} - v_{21} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] - k_{21}[M_2^\bullet][M_1] = 0.$$

Ezeket összevonva juthatunk a

$$k_{21}[M_2^\bullet][M_1] - k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = 0$$

összefüggéshez. A monomerek fogyását leíró egyenleteket egymással elosztva a fenti utolsó egyenletből egyszerűsítésekkel levezethető a következő összefüggés:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \frac{k_{11}}{k_{12}} [M_1] + [M_2]}{[M_2] \frac{k_{22}}{k_{21}} [M_2] + [M_1]}.$$

Ebben az egyenletben a $\frac{k_{11}}{k_{12}}$ összefüggést r_1 -nek a $\frac{k_{22}}{k_{21}}$ összefüggést pedig r_2 -nek szokás nevezni a relatív reakciósebességi állandó rövidítéseként. A polimerizáció kezdeti szakaszában (kis konverzióértéknél) az egyes monomerek koncentrációjának megváltozása a kopolimerbe beépült monomerek mennyiségének (m_1 illetve m_2) felel meg:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]}.$$

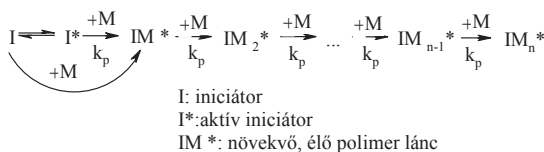
Az összefüggés tehát kapcsolatot teremt a kiindulási monomerkoncentráció és a kopolimer összetétele között (ha a konverzió kicsi). Az r_1 és az r_2 ismeretében a kopolimer összetételét már a polimerizáció előtt kiszámíthatjuk. Tekintsünk át néhány egyszerűbb esetet vázlatosan!

- Ha $r_1=r_2$, akkor a monomerek mindegyik gyökkel azonos valószínűséggel reagálnak. Ekkor a kopolimer összetétele a kiindulási monomerelegy összetételével azonos, a kopolimer összetétele pedig ideálisan véletlenszerű lesz.
- Ha $r_1<1$ és $r_2>1$, akkor mindkét gyök elsősorban M_2 -vel reagál, ezért a kopolimer gazdagabb lesz M_2 -ben, mint a kiindulási monomerelegy volt. Természetesen fordított esetben a kopolimer M_1 -ben lesz gazdagabb, mint a kiindulási monomerelegy volt.
- Ha $r_1=0$, $r_2=0$, akkor az adott gyök a saját monomerjével nem lép reakcióba, azaz nem homopolimerizálható.

II.2.2. A kváziélő gyökös polimerizáció

II.2.2.1. Az ideális élő polimerizáció

A kváziélő gyökös folyamatok mechanizmusának megértéséhez szükség van az ideális élő polimerizáció [6] mechanizmusának áttekintésére. A 7. ábra ezt a folyamatot mutatja. Az ideális élő polimerizációt a láncletörő lépések teljes hiánya jellemzi, a polimerizációs rendszerben csak iniciálás és láncnövekedés megy végbe. Az iniciálást követően, melynek során egy aktív species keletkezik (egy vagy két lépésben) az iniciátor molekulából (I), a képződő speciesz (I*) a polimerizációs rendszerben jelen levő monomer molekulákkal (M) reagál (láncnövekedés). A láncnövekedés mindaddig folytatódik, amíg monomer van a rendszerben. Ha a monomer molekulák elfogynak, a láncnövekedés leáll, de újabb monomert adagolva a rendszerhez, a polimer lánc (IM_n) tovább nő. Mivel az ideális élő polimerizáció során csak iniciálás és láncnövekedés megy végbe, mellékreakciók nincsenek, ezért a képződő polimer molekulatömege a kezdeti iniciátor-monomer arányból a konverzió ismeretében kiszámítható (feltételezve, hogy az iniciálás megfelelően gyors, minden iniciátor molekula aktivált állapotba kerül és monomer molekulákkal reagál (100 %-os iniciátor hatékonyság)). Ez egyben azt is jelenti, hogy a képződő polimer molekulatömege jól tervezhető. Ideális élő polimerizációs rendszerek a gyakorlatban azonban nem léteznek, mindössze a sztirol anionos, poláris közegben kivitelezett polimerizációja közelíti az ilyen polimerizációs rendszereket.

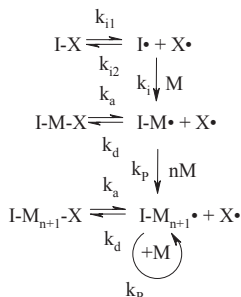


7. ábra: Az ideális élő polimerizáció mechanizmusa

II.2.2.2. A kváziélő gyökös polimerizáció

Mielőtt az egyes kváziélő gyökös polimerizációs folyamatok tárgyalására térnénk, tekintsük át részletesebben ezek általános mechanizmusát, melyet a 8. ábra szemléltet. A polimerizáció kezdő lépéseként az iniciátor molekula homolitikusan elbomlik. A homolitikus bomlás eredményeképpen egy k₁ sebességi állandójú folyamatban gyökök (I', X') keletkeznek. A reakció egyensúlyi, így a rekombináció irányában is lejátszódhat k₂ sebességi

állandóval. A keletkezett gyökök egyike (I^\bullet) egy monomer molekulával (M) reagálva indítja el a lánc növekedését, míg az X^\bullet relatív stabilitása miatt nem lép reakcióba. A polimerizációs rendszerben található X^\bullet gyökök a láncnövekedésben részt vevő ($I-M_n^\bullet$) gyökökkel reagálnak k_d sebességi állandóval. Az így keletkező $I-M_n-X$ molekulák növekedésre nem képesek. A szén-halogén kötés homolitikus felhasadásával kerülhetnek az $I-M_n-X$ molekulák ismét növekedésre képes állapotba és így válik lehetségessé a polimer lánc további növekedése (k_p sebességi állandóval). (A homolitikus bomlás itt is – ugyanúgy, mint az iniciátor molekula esetében – termikus, fotolitikus, vagy katalitikus hatásra mehet végbe.) A láncnövekedésre képes (élő) és az arra nem képes (nem élő) polimer láncok egyensúlyban vannak egymással. Az egyensúly a polimerizáció során a polimerizációra nem képes láncok irányába van eltolva, így a gyökkoncentráció a hagyományos gyökös polimerizációs rendszerek gyökkoncentrációjának csak töredéke. Ez a kis gyökkoncentráció teszi lehetővé a lánczáródási reakciók csökkenését, így kis polidiszperzitású és előre tervezhető molekulatömegű polimerek előállítását. (Természetesen ez a gyökkoncentráció-csökkenés a polimerizáció sebességének csökkenését is maga után vonja.) Az ilyen típusú polimerizációs folyamatokat tehát az különbözteti meg az ideális élő polimerizációtól, hogy ezekben a láncnövekedésre képes (élő) polimer láncok dinamikus egyensúlyban vannak monomerrel reagálni nem képes polimerekkel és permanens láncletörő lépések (lánczáródás és láncátadás) nem lépnek fel [6,50].



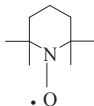
8. ábra: A kváziélő gyökös polimerizáció mechanizmusa

A kis polidiszperzitású és tervezhető molekulatömegű polimerek kváziélő polimerizációval történő előállításához elengedhetetlen a megfelelően gyors („pillanatszerű”) iniciálás, hiszen minél hosszabb ideig tart az iniciálási folyamat, annál különbözőbb hosszúságú

polimer láncok keletkeznek, ami maga után vonja a polidiszperzitás növekedését. Ezenkívül fontos, hogy a $k_a - k_d$ sebességi állandóval jelzett egyensúlyi folyamatok kellően gyorsak legyenek. Ezen feltétel teljesülése hiányában egy éppen növekedésben levő polimer láncra a következő inaktív polimer lánc végének homolitikus hasadásáig tetszőleges számú monomer molekula épülhetne rá. Ezeket a feltételeket összefoglalva röviden azt mondhatjuk, hogy teljesülnie kell a $k_i > k_p$ illetve $k_d \geq k_p$ relációknak, ahol k_i az iniciálás sebességi állandója, k_p a láncnövekedés sebességi állandója, k_d pedig az X^* gyöknek az inaktív polimer láncról történő homolitikus lehasadásának sebességi állandója.

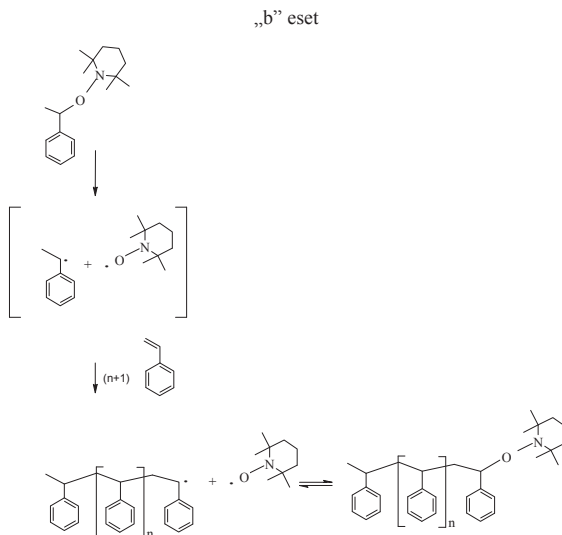
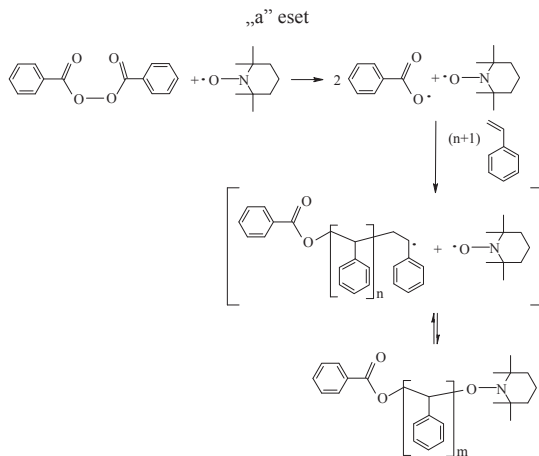
II.2.2.2.1. A stabil gyökös kváziélő polimerizáció

A stabil gyökös kváziélő polimerizációt [50,8], vagy az angol rövidítést használva, az SFRP-t (Stable Free Radical Polymerization), az 1980-as években fejlesztették ki [9-11]. A 9. ábra az SFRP során talán leggyakrabban használt stabil gyök, a 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxil, vagy az irodalomban használatos rövidítéssel élve a TEMPO szerkezetét mutatja.



9. ábra: 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-oxil (TEMPO)

A 10. ábra a TEMPO alkalmazásával szemlélteti a sztirol polimerizációjának mechanizmusát [12,13,14]. Az „a” esetben egy bimolekuláris, a „b” esetben pedig egy unimolekuláris iniciálási folyamatot tüntettünk fel. A 10. ábra „a” részén látható polimerizáció során a polimerizációs rendszerbe a klasszikus gyökös iniciátor és a monomer mellé egy ún. stabil gyököt (TEMPO) is juttatunk. Az iniciátorból a megfelelő energiaközlésre (esetünkben melegítés) iniciálásra alkalmas gyökök képződnek. Az így keletkező gyök reagál a monomer molekulákkal, ami a stabil gyökkel reagálva inaktív specieszt képez, így csökkentve a rendszerben az aktív gyökök koncentrációját. Ezzel a módszerrel jól tervezett molekulatömegű, szűk molekulatömeg-eloszlású polimerek állíthatók elő jól definiált végcsoportokkal.



10. ábra: A stabil gyökös kváziélő polimerizáció mechanizmusa (monomer: sztírol, stabil gyök: TEMPO)

SFRP-vel számos monomert sikerült polimerizálni, kitűnően alkalmas sztírol és származékainak polimerizálására, de polimerizálhatók vele akrilátok, akrilamidok és az

akrilonitril is [15,16,17]. A szintézisek tökéletesítése során számos SFRP-ben használt stabil gyököt fejlesztettek ki az elmúlt kb. 20 évben. Ezek elsősorban a TEMPO különböző származékai, analóg szerkezetű spirovegyületek [18], vagy a TEMPO szerkezetéhez hasonló, de nem gyűrűs vegyületek. A polimerizáció ipari felhasználását is lehetővé tevő, víz jelenlétében kivitelezett [19,20], miniemulziós [17,21,22] és emulziós módszereket [23] is kifejlesztettek. Ezen technikák az ipari eljárásoknál nagyon kedveztek, de többek között az SFRP során általában használt magas hőmérséklet a vizes alapú polimerizációs eljárások kifejlesztését nagyon megnehezítette. Megoldották továbbá különböző szerkezetű makromolekulák előállítását is SFRP-vel. Így állítottak elő pl. (blokk-)kopolimereket, csillag és hiperelágazások polimereket, valamint dendrimereket [8]. (Ezekről a szerkezetekről lásd még a II.2.2.2.3.8-as fejezetet.) A dolgozat szempontjából releváns poli(*n*-butil-akrilát) (PnBA) illetve PnBA alapú polimerek előállítását is sikerült megvalósítani SFRP-vel. Ezen polimerizációkat tartalmazó publikációkat foglaltuk össze időrendi sorrendben a fontosabb, röviden megfogalmazható információk feltüntetésével az 1. táblázatban.

1. táblázat: Különböző poli(*n*-butil-akrilát)ok előállítása kvázielő stabil gyökös polimerizációval

(A rövidítések jelentése a táblázat végén, a megjegyzés rovatban található)

Stabil gyök	Oldószer/ hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polimer	Irodalom
dendrimer-TEMPO	dekalin/ 80°C	9000	1,4	PnBA	[24]
4-oxo-TEMPO	~155°C	4700	1,3	PnBA	[25]
PnBA-4-oxo-TEMPO				PnBA- <i>b</i> -PS	
				PnBA- <i>b</i> -PrBA- <i>b</i> - PnBA	
PnBA- <i>b</i> -PrBA-4-oxo-TEMPO				PnBA- <i>b</i> -PrBA	
PS-TEMPO				PS- <i>b</i> -PnBA	[26]
TEMPO		24600	1,32	PS- <i>ko</i> -PnBA	
PS-TEMPO				PS- <i>b</i> -PnBA	
PS-TEMPO	~145°C	12100	1,52	PS- <i>b</i> -PnBA	[27]
metilbenzil-TEMPO		31800		PnBA	
DEPN		17600	1,04	PnBA	[28]
PS-DEPN	~100°C	15000	1,24	PS- <i>b</i> -PnBA	
PS- <i>b</i> -PnBA-DEPN	~123°C	65500	1,25	PS- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> -PS	
4-hidroxi-TEMPO	~145°C			PnBA	[29]

Stabil gyök	Oldószel/ hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polimer	Irodalom
PhMeHCON <i>t</i> BuCH <i>i</i> PrPh	~123°C	26500	1,44	P <i>n</i> BA	[30]
PhMeHCON(<i>t</i> BuOH)CH <i>i</i> PrPh		27000	1,4		
PhMeHCON(<i>t</i> BuOSiMe ₃)CH <i>i</i> PrPh		26500	1,45		
PhMeHCON/BuCH <i>i</i> Pr <i>t</i> (Ph ₂ CF ₃)		29000	1,5		
PhMeHCON <i>t</i> BuCH <i>i</i> PrPh/ <i>t</i> BuCNOCHPh <i>i</i> Pr			<1,25		
PhMeHCON/BuCH <i>i</i> PrPh/ecetsavanhidrid	~125°C		<1,20	P <i>n</i> BA- <i>ko</i> -PS	
P <i>n</i> BA-ON(PhMeHC)(<i>t</i> BuCH <i>i</i> PrPh)	~120°C		<1,32	P <i>n</i> BA- <i>b</i> -PS	
<i>t</i> BuNOCH/BuPO(OEt) ₂		41700	1,2	P <i>n</i> BA	[31]
P <i>n</i> BA-DEPN		55500	1,3	P <i>n</i> BA- <i>b</i> -PS	
PS-DEPN		65900	2,5	PS- <i>b</i> -P <i>n</i> BA	
DEPN	~120°C			P <i>n</i> BA	[32]
PS-TEMPO	~135°C	34638	1,18	PS- <i>b</i> -P <i>n</i> BA	[33]
CH ₃ O(CO)CH(CH ₃)ONC(CH ₃) ₂ CHC(CH ₃) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂	víz/115°C	24000	1,3	P <i>n</i> BA	[34]
P <i>n</i> BA	víz/115°C		1,27	P <i>n</i> BA- <i>b</i> - P(<i>n</i> BA- <i>ko</i> -S)	
DEPN				P <i>n</i> BA	[35]
PS-DEPN				PS- <i>b</i> -P <i>n</i> BA	
((CH ₃ CH ₂ O) ₂ PCH(C(CH ₃) ₃)N(C(CH ₃) ₃)OCH ₂ CH ₂)-(NCO) ₂	~120°C	45400	1,18	csillag P <i>n</i> BA	[36]
csillag P <i>n</i> BA		52200	1,12	P <i>n</i> BA- <i>b</i> -PS	
(OCOCH(CH ₃)ON(C(CH ₃) ₃)C(C ₈ H ₁₇) ₃)P(O)(OCH ₂ CH ₃) ₂ (CH ₂) ₆)	~120°C	89600	1,36	P <i>n</i> BA	[37]
P <i>n</i> BA		95200	1,36	PS- <i>b</i> -P <i>n</i> BA- <i>b</i> -PS	
CH ₃ O(CO)CH(CH ₃)ONC(CH ₃) ₂ CHC(CH ₃) ₂ PO(OC ₂ H ₅) ₂				P <i>n</i> BA	[38]

Megj.:

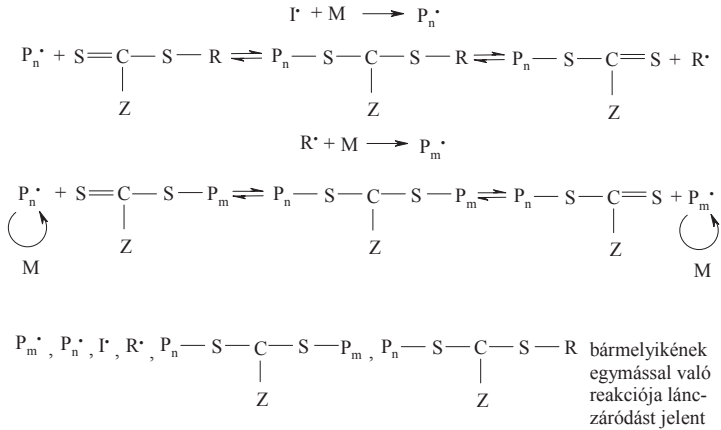
Initiátorok: Az iniciátor, ahol nincs külön jelölve, az egyes polymerizációknál 2,2'-azo-bisz-izo-butílnitril (AIBN) vagy benzoil-peroxid (BPO). **DEPN**=N-*tert*-butil-N-(1-dietyl-foszto-2,2-dimetil)propil-nitroxid

Polimerek: A polimerek rövidítése a következők: **PS**=polisztirol; **P*n*BA-*b*-PS**=poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-polisztirol; **P*n*BA-*b*-P*n*BA-*b*-P*n*BA**=poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(*tert*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát); **P*n*BA-*b*-P*n*BA**=poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(*tert*-butil-akrilát); **PS-*ko*-P*n*BA**=polisztirol-*ko*-poli(*n*-butil-akrilát); **PS-*b*-P*n*BA-*b*-PS**=polisztirol-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-polisztirol; **PS-*b*-P*n*BA**=polisztirol-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát); **P*n*BA-*b*-P(*n*BA-*ko*-S)**=poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát-*ko*-sztirol)

II.2.2.2.2. A kvázilélő reverzibilis addíciós-fragmentációs láncátadásos polymerizáció

Habár a reverzibilis addíciós fragmentációs láncátadásos polymerizáció, vagy az angol elnevezés rövidítését használva a RAFT (**R**eversible **A**ddition-**F**ragmentation Chain **T**ransfer) polymerizáció [39] még csak néhány éves múltra tekint vissza [40,41,42], az irodalomban mégis számos cikk foglalkozik ezzel a polymerizációs eljárással. Mint azt a 11. ábra is mutatja, a szabad gyökös polymerizáció ebben az esetben egy tiokarboniltio (Z-C(=S)-R) vegyület jelenlétében megy végbe. Kezdetben az iniciátor (I[•]) monomer molekulával (M) reagál egy aktív gyök (P_n[•]) képződése közben. A gyök ezt követően a tiokarboniltio komponenssel reagál, majd egy további folyamatban az így képződött adduktról egy új gyök hasad le (R[•]) miközben egy ideiglenesen növekedésre képtelen tiokarboniltio komponens is keletkezik. A képződött gyök a polymerizációt újra indítja, így növekednek a polimer láncok. A polimeri-

záció végén, amikor a monomer molekulák elfognak a polymerizációs rendszerből, a polymer láncok végén a tiokarbonilto csoport található. Különböző monomerek esetén különböző R csoportokat használnak, mivel ezen csoportok hatása jelentős a polymerizáció szempontjából: a molekulatömeg tervezhetősége a távozó gyökcsoport stabilitásával és szterikus tulajdonságaival korrelál. Különböző poli(*n*-butil-akrilát)-ok előállításáról beszámoló publikációkat gyűjtöttük össze időrendi sorrendben a 2. táblázatban RAFT polymerizáció esetén.



11. ábra: A kváziélő reverzibilis addíciós-fragmentációs láncátadásos polymerizáció mechanizmusa

2. táblázat: Különböző poli(*n*-butil-akrilát)-ok előállítása kváziélő reverzibilis addíciós-fragmentációs láncátadásos polymerizációval

(A rövidítések jelentése a táblázat végén, a megjegyzés rovatban található)

Initiátor/ tiokarbonilto komponens	Oldószer/ Hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polymer	Irodalom
AIBN/PhCSSCH ₂ Ph	benzol/60°C	92700	1,14	P _n BA	[39]
AIBMe/PhCSSC(CH ₃)(CN)(CH ₂) ₂ OH	MEK/60°C	6100	1,17		
AIBN/PhCSSCH(CH ₃)Ph		33600	1,13	P _n BA	[41]
AIBN/P _n BA-SCPhSCH(CH ₃)Ph	DMF/			P _n BA- <i>b</i> -PAA	
AIBMe/PhCSSC(CH ₃) ₂ Ph	-90°C	4000	1,22	P _n BA	[43]
Emulziós polymerizáció speciális körülmények között					[44]

Megj a 2. táblázathoz:

PnBA-*b*-PAA= poli(*n*-butil akrilát)-*blokk*-poliakrilsav

A polimerek rövidítéseivel kapcsolatban lásd még a II.2.2.2.1 fejezetet 1. táblázatának megjegyzés rovatát is.

A RAFT polimerizáció esetén is felmerült az igény, hogy az ipari felhasználás számára hozzáférhetőbbé tegyék az eljárást, így számos publikáció foglalkozik különböző polimerek RAFT technikával, vizes közegben történő előállításával [45,46,47] is.

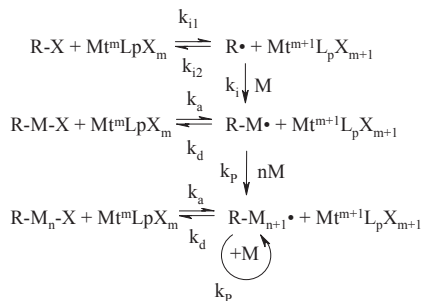
II.2.2.2.3. A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció

II.2.2.2.3.1. Bevezetés

A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció [48,49], vagy az angol elnevezés rövidítésével élve az ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) felfedezése óta rohamos kutatás indult meg világszerte ezen a polimerizációs területen [50]. Több mint ezer publikáció jelent már meg és a polimerekkel foglalkozó szakirodalomban folyamatosan jelennek meg az ezzel a témával foglalkozó újabb és újabb cikkek. Ennek a polimerizációs technikának nagy előnyei közé tartozik a korábban említettekével szemben, hogy a polimerizálható monomerek száma lényegesen nagyobb, ezen túl a reakciókörülmények is sokkal tágabb határok között mozognak.

II.2.2.2.3.2. A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció mechanizmusa

A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció, azaz az ATRP feltételezett mechanizmusát a 12. ábra szemlélteti. A polimerizáció az iniciáló lépéssel indul, melynek során az iniciátor molekula ($R-X$) oly módon aktiválódik, hogy róla egy halogénatom (X^\bullet) hasad le egyensúlyi folyamatban a polimerizációs rendszerben található M^mL_p -vel jelölt átmenetifém-komplex hatására, miközben az átmenetifém oxidációs száma eggyel nő ($M^{m+1}L_pX$ -vel jelölt speciesz keletkezik). A visszamaradó gyök (R^\bullet) lép reakcióba a polimerizációs rendszerben található monomermolekulával egy $R-M^\bullet$ speciesz keletkezése közben, így indul meg a polimer lánc növekedése. Az $R-M^\bullet$ aktív, növekedésre képes speciesz reagál a $M^{m+1}L_pX$ speciesszel és ideiglenesen inaktív állapotba kerül egy $R-M-X$ speciesz keletkezése közben, miközben az átmenetifém oxidációs száma csökken. Ez a folyamat azonban



12. ábra: A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció mechanizmusa

egyensúlyi, a halogénatom ismét leszakadhat a láncvégről és további monomer molekulák épülhetnek az immár aktív láncvégre. Ennek a folyamatnak a polimerizációs rendszerben található monomer molekulák elfogyásáig való ismétlődése teszi lehetővé a megfelelő módon történő láncnövekedést.

II.2.2.2.3.3. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció kinetikája

A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció korrekt kinetikai leírásával kapcsolatban a mai napig sok a bizonytalanság, ezért a dolgozat korlátozott terjedelme miatt a levezetéseket mellőzve csak a lényegi kérdések tárgyalására szorítkozunk.

Jelenleg két egyenlet írja le a homogén katalízissel kivitelezett ATRP kinetikáját. Az elsőt Matyjaszewski és munkatársai dolgozták ki [51]:

$$\ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]} = k_p K_{eq} \frac{[\text{RX}][\text{Cu(I)}]}{[\text{Cu(II)}]} t = K_{app} t$$

ahol $[\text{M}]_0$ és $[\text{M}]$ a monomer kiindulási illetve aktuális koncentrációja, k_p a láncnövekedés sebességi állandója, K_{eq} az egyensúlyi állandó, $[\text{R-X}]$, $[\text{Cu(I)}]$ és $[\text{Cu(II)}]$ rendre az iniciátor, a Cu(I) és a Cu(II) specieszek aktuális koncentrációja, t pedig az idő. A második kinetikai leírás pedig Fischer nevéhez fűződik [52]:

$$\ln \frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]} = \frac{3}{2} k_p ([\text{RX}]_0 [\text{Cu(I)}]_0)^{1/3} \left(\frac{K_{eq}}{3k_{iz}} \right)^{1/3} t^{2/3} = K_{Fischer} t^{2/3}$$

ahol $[\text{R-X}]_0$ és $[\text{Cu(I)}]_0$ az iniciátor és a Cu(I) komponens kezdeti koncentrációja, k_{iz} pedig a lánczáródás sebességi állandója. Jelenlegi ismereteink alapján úgy tűnik, hogy mindkét

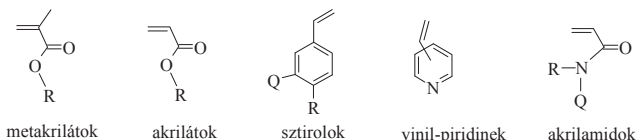
egyenletnek van létjogosultsága a kiindulási reakciókörülmények függvényében. Klumperman, Fischer és munkatársaik [53] azt találták az általunk is alkalmazott Cu(I) használatán alapuló ATRP-re, hogy a Cu(I) Cu(II)-vel való szennyezettségének függvényében változik az általuk vizsgált ATRP-t leíró kinetikai egyenlet. Úgy találták, hogy amennyiben a $[Cu(II)]_0/[Cu(I)]_0 \leq 0,1$ reláció áll fenn, akkor a polimerizáció kinetikáját a Fischer féle összefüggés írja le, amennyiben az arány $[Cu(II)]_0/[Cu(I)]_0 \geq 0,1$ -re módosul, a polimerizáció kinetikájának leírására a Matyjaszewski féle egyenlet válik alkalmassá. Megjegyzendő azonban, hogy a bizonyításul használt polimerizációk során indukciós periódus fellépését tapasztalták. Ennek okai jelenleg tisztázatlanok. Klumperman és munkatársai további vizsgálatokban többek között [54] azt tapasztalták, hogy a Fischer féle egyenlet akkor írja le kielégítően az ATRP kinetikáját, ha a gyökök reakciójából eredő irreverzibilis lánczáródáson kívül mellékreakciók nem játszódnak le és a polimerizáció sebessége független a lánc-hossztól. A Matyjaszewski féle egyenlet pedig akkor írja le helyesen az ATRP kinetikáját, ha a gyökkoncentráció annyira kicsi, hogy a gyökök reakciójából eredő irreverzibilis lánczáródás elhanyagolható mértékű. Ez elérhető az iniciátor koncentrációjának csökkentésével, a Cu(II)/Cu(I) megfelelő kezdeti koncentrációjának megválasztásával, vagy a reakció hőmérsékletének csökkentésével. (Az ATRP kinetikájával kapcsolatban lásd még Fischer további munkáit [55,56].) A heterogén ATRP kinetikájára Klumperman és munkatársai egy másik egyenletet dolgoztak ki [57].

A szakirodalomban az ATRP-k kinetikai vizsgálatok a Matyjaszewski féle összefüggés használata terjedt el, mivel az általában alkalmazott körülmények között legtöbb esetben ez az egyenlet írja le kielégítően az ATRP kinetikáját. Ennek megfelelően a jelen dolgozat kísérleti eredményeinek tárgyalásakor is ezt az egyenletet alkalmazzuk majd a kinetikai vizsgálatoknál.

II.2.2.2.3.4. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció monomerjei

Mint már a bevezetőben említettük, az ATRP legnagyobb előnyei közé tartozik, hogy az ATRP-vel polimerizálható monomerek skálája nagyon széles. A polimerizáció elég tág körben alkalmazható, kevésbé érzékeny például a monomer molekulákon található poláris csoportokra. ATRP-vel elsősorban konjugált szerkezettel rendelkező monomerek polimerizálhatók. Ennek megfelelően számos példa található az irodalomban metakrilátok, akrilátok, sztirolok, vinil-piridinek, az akrilnitril és akrilamidok ATRP-jére. Ezen monomerek általános képletét szemlélteti a 13. ábra. Az ezúton polimerizálható monomerek között azonban nem

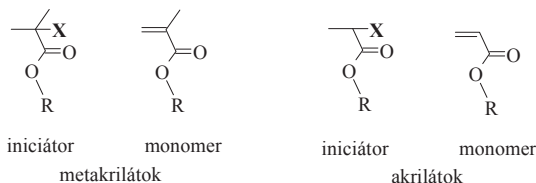
található meg egy jelentős monomercsoport, az alkéneké. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy nehezen aktiválható a láncvégükön található szén-halogén kötés. Megjegyzendő azonban, hogy 1-alkének metil-akrilláttal történő kopolimerizációjára már van a szakirodalomban példa [58], bár a mérési eredmények véleményem szerint nem támasztják alá meggyőzően az ATRP-s kopolimerizáció tényét. Hasonló okból nem sikerült még kielégítően megvalósítani a vinil-acetát ATRP-s polimerizációját sem, bár ezirányban is vannak kísérletek [59].



13. ábra: Néhány ATRP-vel polimerizálható monomer általános képlete

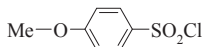
II.2.2.2.3.5. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció iniciátorai

Az ATRP-ben használt monofunkciós, azaz egy lánc iniciálására alkalmas iniciátorok általában két nagy csoportba sorolhatók. Az *első csoportba* olyan iniciátorok tartoznak, melyek a polimerizálni kívánt monomer szerkezetét „utánozzák”. Ez azért előnyös, mert így az iniciátorban lévő szén-halogén kötés aktivitása igen hasonló az inaktív polimer lánc végén található szén-halogén kötés aktivitásához. Ugyanakkor problémát jelenthet, hogy az iniciálás és a láncnövekedés sebessége a hasonló kémiai szerkezet miatt azonos nagyságrendű, így a képződő polimer polidiszperzitása nagyobb lehet. Ezenkívül a szén gyök nagy reaktivitása mellékreakciókhoz vezethet. Ilyen mellékreakció lehet pl. rekombináció, diszproporció, vagy az iniciálási lépésnél a monomer molekulára történő láncátadás, ami ráadásul az iniciátorhatékonyságot is csökkenti (következmény: a molekulatömeg nem lesz pontosan tervezhető). Megfelelő iniciátor és reakciókörülmények megválasztásával ezek a mellékreakciók azonban elkerülhetők. A 14. ábra egy akrilátok és egy metakrilátok polimerizálására használt iniciátort mutat be.



14. ábra: Akrilátok és metakrilátok ATRP mechanizmusú polimerizációjára alkalmas iniciátorok

A második csoportba a különböző szulfonyl-halogenidek tartoznak. Ezeknek az iniciátoroknak az az előnyük, hogy a szulfonyl gyökök általában stabilisabbak, ezért kevesebb mellékreakcióban vesznek részt, általában univerzálisabbak, mint az első csoportba tartozó társaik és nagy előnyük, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású polimerek állíthatók elő velük, mivel a monomerre való addíciójuk 2-4 nagyságrenddel nagyobb, mint a láncnövekedése. A 15. ábra egy ilyen, az *n*-butil-akrilát polimerizációjára [60] is alkalmas iniciátort mutat be.



metoxi-benzil-szulfonyl-klorid

15. ábra: Egy „univerzális” ATRP-s iniciátor

Az ATRP során természetesen nemcsak monofunkciós iniciátorokat lehet alkalmazni, hanem bi-(két), tri-(három) illetve polifunkciós (sokfunkciós) iniciátorokat is. Az alkalmazott iniciátorok lehetnek továbbá makroiniciátorok is, azaz olyan óriásmolekulák, amelyek iniciátorként kerülnek felhasználásra. Ezekről bővebben a II.2.2.2.3.8. fejezetben számolunk be.

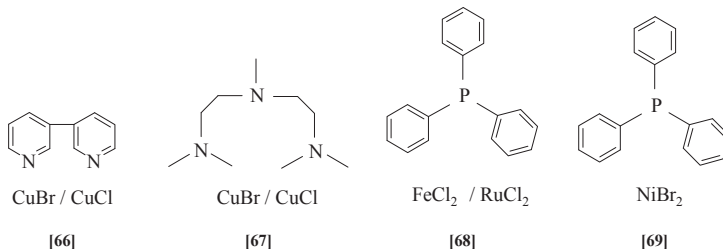
Mivel a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció során a képződő polimer molekula mindkét végcsoportja jól definiált (az iniciátor molekula (R-X) megfelelő részei), ezért az iniciátor molekulákon keresztül lehetőség van a képződő polimer lánc végére funkciós csoportok beépítésére [61]. Legegyszerűbb megoldás, ha az R csoporton keresztül direkt építjük a polimer lánc végére a kívánt csoportot [62,63], de a polimerizáció végén, akár a megfelelő anyagok reakcióelegye való juttatásával, a másik láncvégen szereplő halogénatomot is lecserélhetjük a kívánt csoportra [64,65]. Így megoldható például a környezetkémiai szempontból sokszor kérdéses láncvégi halogéncsoport lecserélése.

II.2.2.2.3.6. A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció katalizátorai

A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció során valójában nem katalizátort, hanem katalizátorrendszert használunk, amely egy átmenetifém-halogenidből és egy komplexképző komponensből áll (esetleg még egyéb adalékanyagból is). A reakció szempontjából ideális katalizátorrendszer a reakció körülményei között homogén rendszert képez a reakció-eleggyel, de a feldolgozás alatt kicsapható és (csaknem) teljes egészében visszanyerhető. Az ATRP gyakorlatában ilyen katalizátorrendszerek azonban még nem nagyon vannak, olykor heterogén, vagy részben heterogén katalízis valósul meg a polimerizáció során és sokszor a katalizátorrendszer eltávolítása, azaz a polimer tisztítása gondot jelent. Először tekintsük át röviden az átmenetifém-halogeniddel szemben támasztott követelményeket!

Számos átmenetifém-halogenidet használnak ATRP során. A három leggyakrabban használt átmenetifém a ruténium, a vas és a réz. Ezeken kívül használnak még nikkelt, palládiumot, ródiomot, réniomot és molibdént is a megfelelő halogenid formájában. Mint azt a 12. ábra (II.2.2.2. fejezet) is jól mutatja, csak olyan átmenetifémek jöhetnek a katalizátorrendszer elemeként számításba, amelyek két egymást követő oxidációs állapottal rendelkeznek, így használhatjuk a Ru(II)-t, a Fe(II)-t és a Cu(I)-t, amelyek a polimerizáció során egyensúlyi reakcióban Ru(III)-má, Fe(III)-má illetve Cu(II)-vé alakulnak. Mivel itt valójában átmenetifém-komplexeiről van szó, ezért az oxidációs szám változását valószínűleg a komplex geometriájának megváltozása is kíséri, azonban ezekről a változásokról jelenleg nagyon kevés és pontatlan információval rendelkezünk. A kísérletek kivitelezését általában megnehezíti, hogy a polimerizációs rendszerbe a kisebb oxidációs állapotú átmenetifém-halogenidet kell juttatni, az pedig a levegőben található oxigénre, illetve sokszor a levegő páratartalmára is nagyon érzékeny. Ezért ezeket az anyagokat mindig megfelelő körülmények között kell tárolni.

Egy-egy átmenetifém-halogenidhez különböző komplexképzőket használhatunk a polimerizáció során. Az, hogy egy adott átmenetifém használatakor melyik komplexképzőre esik a választás, függ többek között a polimerizálni kívánt monomertől, a reakció kivitelezésének hőmérsékletétől és ha van, akkor a használt oldószertől. Mint azt majd a kísérleti eredmények tárgyalásakor látni fogjuk, az átmenetifém-halogenid és a komplexképző egymáshoz illetve az iniciátorhoz viszonyított aránya a polimerizáció kimenetelét erősen befolyásolja. A 16. ábra néhány átmenetifém-halogenidet és a velük alkalmazható komplexképző vegyületet mutat be egy-egy irodalmi hivatkozással.



16. ábra: Néhány, az ATRP-ben használt katalizátorrendszer

A katalizátorrendszer eltávolítása a polimerből egyrészt a polimer tisztaságával szemben támasztott követelmények, másrészt pedig a katalizátorrendszerek színes volta miatt szükséges. A hagyományos tisztítási módszereken (a polimer ki- illetve átcsapása, alumínium-oxid oszlopon való szűrés, abszorbens használata stb.) túllépve egyszerűbb, költség- és időtakarékosabb megoldásokat igyekeznek kidolgozni. Az egyik legegyszerűbb elgondolás szerint a komplexképző vegyületet elsőrendű kötással egy makromolekulához kötik, majd ezt, a makromolekulához kötött komplexképzőt juttatják a polimerizációs rendszerbe. Ha megfelelő minőségű és hosszúságú makromolekulát használnak, akkor a makromolekulához kötött komplexképző a polimerizációs elegyben a reakció hőmérsékletén feloldódik, így homogén katalizist tesz lehetővé, a polimerizáció végén pedig vagy az elegy lehűtésével, vagy szelektív kicsapószerrel az átmenetifém-halogeniddel együtt a polimertől elválasztható [70]. Egy ilyen eljárásnak az lehet a hagyományos eljárásokkal szembeni további előnye, hogy a komplexképző polimerizáció után visszanyerhető.

II.2.2.3.7. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció reakciókörülményei

Amikor a kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció reakciókörülményeiről beszélünk, akkor szót kell ejteni többek között a polimerizáció hőmérsékletéről, arról, hogy oldószermentes vagy oldószeres közegben történik-e a polimerizáció, illetve arról, hogy milyen egyéb feltételeket kell a polimerizáció során biztosítani.

A polimerizációk kivitelezésére elég tág hőmérséklettartomány áll rendelkezésre. Általában, mint minden reakciónál, kivéve ha nagy nyomás alatt történik a reakció, az alkalmazott hőmérsékletnek az adott komponensek forráspontja, olvadáspontja, fagyáspontja, illékonyága illetve oldhatósága szab határt. A hőmérséklet itt is jelentős hatással van a

polimerizáció sebességére, mint ezt majd a kísérleti eredmények tárgyalásánál több esetben látni is fogjuk. A polimerizáció kimenetele szempontjából fontos, hogy a hőmérséklet szabályozása megoldott legyen.

A polimerizációk kivitelezése történhet oldószeres közegben illetve oldószermentesen. Az utóbbi esetben tömbpolimerizációról beszélünk. Ennek gátat szabhat, hogy a polimernek oldódnia kell a monomerben illetve az, hogy mivel ezeknél a polimerizációknál az egyenletes és állandó keverés a polimerizációk szempontjából különösen fontos, nehéz megfelelő mértékű konverziót úgy elérni, hogy az elegy keverhető legyen.

A polimerizáció során használt komponenseknek megfelelő tisztaságúaknak kell lenniük. Ez a monomerek esetében általában egy megfelelő Al_2O_3 oszlopon való szűrés és / vagy inert atmoszférában kivitelezett (vákuum)desztillációt jelent. Így általában eltávolíthatók a monomerben található inhibitorok (polimerizációt gátló anyagok) és egyéb szennyeződések is. Sokszor szükséges lehet a monomer vízszenyezéstől való tisztítása, ez a desztilláció alatt vagy előtt vízelvonószerral (pl. CaH_2 , LiAlH_4) történhet.

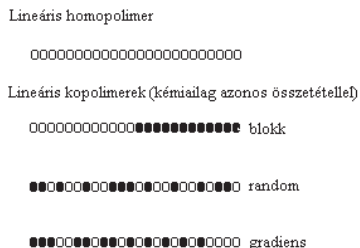
A polimerizációk kivitelezése inert atmoszférában történik, ez jelenthet N_2 - vagy Ar-atmoszférát. A polimerizációs rendszerbe juttatandó komponensek oxigénmentesítésére is szükség van a polimerizáció előtt, ez általában egy megfelelő vákuumrendszer és inert atmoszférát biztosító rendszer segítségével biztosítható.

II.2.2.2.3.8. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció felhasználása különböző polimer szerkezetek szintézisének

Ebben a fejezetben röviden áttekintjük a dolgozat szempontjából releváns, kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval előállítható polimer szerkezeteket.

- Lineáris polimerek

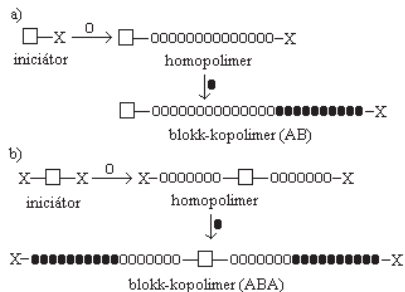
A lineáris polimerek, mint azt a II.1.1.2. fejezetben már említettük, egyetlen hosszú láncnak tekinthetők és elágazást a polimer láncban belül nem tartalmaznak. Ilyen polimerek előállításának feltétele, hogy az alkalmazott iniciátor monofunkciós vagy bifunkciós legyen, azaz belőle olyan aktív gyök képződjön, amely egyetlen polimer lánc iniciálására képes. A lineáris molekulákon belül az összetétel és a szerkezet szempontjából különböző típusokat különböztetünk meg, ezeket a 17. ábra mutatja be.



17. ábra: A lineáris polimer molekulák összetétele és szerkezete

Ha a polimer molekula azonos monomer egységekből épül fel, akkor lineáris *homopolimer*nek nevezzük. Ilyen polimer előállításakor a polimerizációs rendszerbe egyetlen monomert juttatunk. Ha többfajta monomer kerül a polimerizációs rendszerbe, akkor *kopolimert* kapunk. Kémiaiag azonos összetételű kopolimerek szerkezetileg különböző felépítésűek lehetnek. Így, mint azt a 17. ábra is mutatja, megkülönböztetünk random [71,72], blokk- [73] illetve gradiens [74] kopolimereket. A random és gradiens szerkezetű kopolimerek előállítása a II.2.1.2. fejezetben leírtak figyelembevételével, a megfelelő monomerek illetve azok aránya és/vagy adagolása segítségével oldható meg. Blokk-kopolimerek előállítására pedig talán az ATRP nyújtja a legkiválóbb lehetőséget. A szintézis két lépésben történhet, első lépésben elő kell állítani a blokk-kopolimer egyik tagját. Az ATRP-vel előállított polimer, ha monofunkciós iniciátort használtunk, akkor az egyik, ha bifunkciósat, akkor mindkét láncvégen halogénatomot fog tartalmazni. (Természetesen mód van polifunkciós iniciátorok alkalmazására is.) Az így előállított makromolekula a megfelelő körülmények biztosítása esetén ATRP-s iniciátorként, pontosabban makroiniciátorként funkcionálhat és nyújthat lehetőséget a 18. ábra által bemutatott módon AB, ABA stb. szerkezetű blokk-kopolimerek előállítására.

A blokk szerkezetet „b”-betűvel, a gradiens szerkezetet „grad”-dal, a kopolimereket pedig a „ko” szócskával jelöljük. Így rendre egy A illetve egy B szegmensből felépülő makromolekula jelölése a következőképpen alakul: A-b-B, A-grad-B illetve A-ko-B.

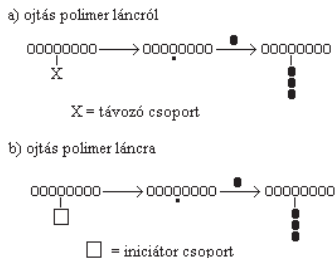


18. ábra: Blokk-kopolimerek ATRP-vel való előállításának sémája monofunkciós (a) illetve bifunkciós (b) iniciátort használva

Az ilyen módon előállított lineáris molekulák további polimer szerkezetek szintézisére kínálnak lehetőséget, előállíthatók belőlük többek között ojtásos és csillag polimerek is (lásd alább).

- Ojtásos kopolimerek

Ojtásos kopolimerek előállítására ATRP-vel két módon nyílik lehetőség. Tekintsük át ezt a két módszert a 19. ábra segítségével!



19. ábra: Ojtásos kopolimerek előállítása ATRP-vel

Az egyik lehetőség (a) az ojtás polimer láncra [75]. Ebben az esetben a polimer láncról olyan egységek „lógnek”, amelyek távozó csoportot, esetünkben egy halogén atomot tartalmaznak. Ez a halogén atom az ATRP mechanizmusa szerint a polimerizációs elegyben

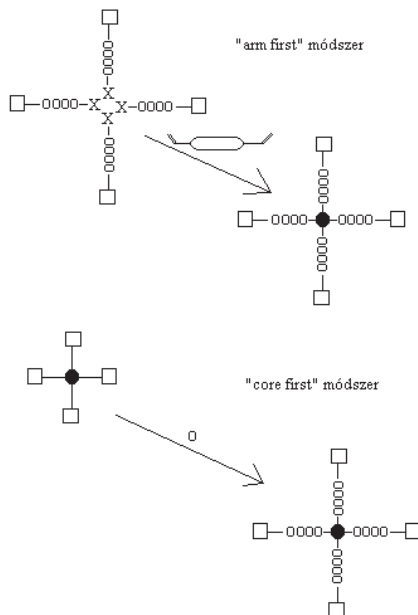
leszakad, így lehetővé válik a monomer molekulák polimer láncra való ráépülése. (Ezt az angol nyelvű szakirodalom „grafting onto” technikának hívja.)

A másik lehetőség az ojtás polimer láncról [74]. Ebben az esetben a polimer lánchoz iniciátor egységek kapcsolódnak, melyek az ATRP körülményei között a monomer molekulák jelenlétében aktiválás után polimer lánc növekedésének iniciálásra képesek. (Ezt az angol nyelvű szakirodalom „grafting from” technikának nevezi.)

Mindkét esetben elmondható, hogy a megfelelő csoportoknak az eredeti polimer láncra való juttatására két lehetőség kínálkozik. Első esetben a monomer molekulák már a polimerizáció előtt tartalmazzák a későbbi távozó illetve iniciátor csoport, ekkor értelem-szerűen többnyire nem ATRP-s technikával történik a kiindulási lánc szintézise. Második esetben pedig a monomer molekula valamilyen funkciós csoportot tartalmaz, amelynek átalakításával nyílik lehetőség a távozó illetve iniciátor csoport kialakítására. Az ojtásos kopolimerek jelölésére az angol jelölést használva a „g” (*graft*) jelzést alkalmazzuk. Így egy A szegmensre ojtott B szegmens(ek)ből álló ojtásos polimer jelölése A-g-B lesz.

- Csillag polimerek

Csillag polimerek előállítására is kiváló technikának bizonyult az ATRP. Nagyon szűk molekulatömeg-eloszlású csillag szerkezetű polimerek szintézisére nyílik lehetőség ezen a polimerizációs úton. A szintézisre ATRP esetében kétféle lehetőség kínálkozik, melyeket a szakirodalomban „arm first” (kar először) [76,77] illetve „core first” (mag először) [78,79,80] módszer néven említnek. Az elnevezések találóan jellemzik a két mechanizmust (lásd 20. ábra). Az „arm first” módszer esetében először a csillag polimer karjaiként funkcionáló polimer ATRP-vel történő szintézisére kerül sor. Ezek a láncok (ha monofunkciós iniciátorból indulunk ki) a polimer lánc egyik végén egy halogénatomot tartalmaznak. Ha ezeket a láncokat bifunkciós monomer jelenlétében ATRP-s körülmények közé helyezzük, akkor belőlük egy csillag alakú polimer képződik. A „core first” módszer esetében először a csillag polimer magját készítjük el. Ez általában egy több, legalább három funkciós csoporttal rendelkező ATRP-s iniciátor lesz. Ebből az iniciátor molekulából aktiválás után a monomer molekulákkal való reakció során szintén csillag alakú polimer keletkezik. Ez utóbbi eljárás az „arm first” módszernél jobban definiált szerkezetű, még szűkebb molekulatömeg-eloszlású csillag polimer előállítását teszi lehetővé. Megjegyzendő, hogy iniciátorként természetesen nem csak kismolekulákat, hanem funkciós csoporttal rendelkező óriásmolekulákat is el lehet képzelni, így lehetővé válik „igazi” óriásmolekulák szintézise is [81].



20. ábra: Csillag polimerek előállítása ATRP-vel

Természetesen attól függően, hogy a csillag polimer karjai milyen monomerekből épülnek fel, itt is elképzelhető a lineáris polimereknél említett kopolimer struktúrák kialakítása [82,83].

II.2.2.2.3.9. Szakirodalmi példák kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációra

A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció mechanizmusának, kinetikájának, az polimerizálható monomereknek, az alkalmazott iniciátoroknak, katalizátorrendszereknek, az alkalmazott reakciókörülményeknek és a kialakítható struktúráknak az áttekintése után a 3. táblázatban és 4. táblázatban a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációra való példaként a dolgozat szempontjából különösen fontos *n*-butil-akrilát és 2-hidroxi-etil-akrilát szakirodalomban leírt polimerizációit gyűjtöttük össze időrendi sorrendben, a legfontosabb kísérleti adatok rövid feltüntetésével.

3. táblázat: Az *n*-butil-akrilát legfontosabb ATRP-s reakciói

(A rövidítések jelentése a táblázat végén, a megjegyzés rovatban található)

Initiátor	Katalizátor- rendszer	Oldószer/ hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polimer	Irodalom
	CuCl/bpy				PnBA	[84]
PEBr	CuBr/	-/120°C	27000	1,7	PnBA	[85]
4-metoxibenzo- szulfonil-klorid	CuCl/dNbpy	difenil-éter/140°C	17500	~1,2	PnBA	[60]
PVC-ko-P(vinil klóracetát)	CuBr/dNbpy	-/90°C			PVC-g-PnBA	[86]
MBP	CuBr/dNbpy	benzol/80°C	4700	1,06	PnBA	[87]
PEBr	CuBr/bpy	etilén-karbonát/100°C				
		-/100°C				
		anizol/100°C				
		propilén-karbonát/ 100°C				
EBriB	CuBr/dNbpy	víz/90°C		<1,2	PnBA	[88]
EBP	CuBr/Me ₆ TREN	-/22°C	18000	1,1	PnBA	[89]
MBP	CuBr/PMDETA	-/80°C	14400	1,3	PnBA	[90]
P(TMS-HEA)	CuBr/PMDETA	-/80°C			PnBA- <i>b</i> -P(TMS- HEA)	
PnBA					P(TMS-HEA)- <i>b</i> - PnBA	
BBPE					PnBA- <i>b</i> -P(TMS- HEA)- <i>b</i> -PnBA	
					P(TMS-HEA)- <i>b</i> - PnBA- <i>b</i> -P(TMS- HEA)	
CCl ₃ Br	NiBr ₂ (Pn- Bu ₃) ₂ /Al(Oi-Pr) ₃	toluol/80°C	16000	1,44	PnBA	[91]
			12500	1,47	PMMA-ko-PnBA	
BBPE	CuBr/dAbpy	-/70°C	11200	1,41	PnBA	[92]
Br-PnBA-Br		benzol/70°C	37200	1,2	PMMA- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> - PMMA	
PMMA	CuCl/dNbpy	difenil-éter/90°C	19000	1,15	PMMA- <i>b</i> -PnBA	
					PnBA	[93]
			8600	1,34	PnBA-(<i>b</i>)/ko-PHEA	[94]
PS	CuCl/bpy	DMF/130°C			PS- <i>b</i> -PnBA	[66]
PECl		-/130°C	11200	1,36	PnBA	
PnBA		DMF/130°C	41380	1,32	PnBA- <i>b</i> -PS	
PnBA	CuCl/bpy	anizol/130°C			PnBA- <i>b</i> -PS	[95]
EBP	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂	toluol/85°C	35000	<1,2	PnBA	[69]
2,2',2"-tribróm-etanol DMDBA		toluol/120°C		<1,2		
		toluol/85°C	48500	1,19		
			50000	<1,2		

Initiátor	Katalizátor-rendszer	Oldószer/hőmérséklet	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Polímer	Irodalom
	CuBr/dNbpy				PnBA	[96]
PnBA	CuBr/Me ₆ Cyclam	etanol/50°C			PnBA- <i>b</i> -PHPMA	[97]
	CuBr/dNbpy	-/90°C		1,2	PnBA	[98]
	CuBr/PMDETA	1,4-dimetoxi-benzol/70°C		1,1	PnBA	
PS	CuBr/dNbpy	-/90°C	127000	1,49	PS- <i>b</i> -PnBA	[99]
AMBEP	CuBr/Me ₆ TREN	etil-acetát/30°C	7500	1,15	PnBA	
MBP	CuBr/CuBr ₂ /PMDETA	-/70°C	2460	1,33	PnBA- <i>b</i> -PMA	
PnBA	CuBr/CuBr ₂ /Me ₆ -Cyclam	etanol/25°C	24100	1,19	PnBA- <i>b</i> -PVAc	
PVAc	CuBr/dNbpy	-/90°C	11000	1,41	P(VAc- <i>b</i> -nBA)	[100]
PMMA	CuBr/Cu/dNbpy	etil-acetát/90°C			PMMA- <i>b</i> -PnBA	[101]
DMDBA	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂	toluol/85°C			PnBA	[102]
Br-PMMA-Br					PnBA- <i>b</i> -PMMA	
PDMS	CuCl/dNbpy	1,4-dimetoxi-benzol/100°C	24600	1,5	PnBA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PnBA	[103]
PS- <i>b</i> -PDMS		<i>p</i> -xilol/90°C	10200	1,2	PS- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PnBA	
1-bróm-etil benzol	CuBr/bpy	-/110°C	14000	1,53	PnBA- <i>b</i> -PFNEMA	[104]
1,4-dibrom-metil-xilol			9700	1,48	PFNEMA- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> -PFNEMA	
AIBN	Cu(II)				PnBA	[105]
	CuBr/PMDETA				PnBA	[67]
	CuBr/Me ₆ TREN					
PnBA			33000	1,17	PnBA- <i>b</i> -PHEA	[106]
EBriB	CuBr/BPMODA	-/90°C	21500	1,11	PnBA	[107]
		víz/90°C	28800	1,24		
		víz/70°C	27100	1,2		
					PnBA	[108]
MBP	CuBr/1-(2-amino-etil)piperazin	DMF/80°C	10300	1,51	PnBA	[109]
PnBA	CuBr/Me ₆ -Cyclam	etanol/25°C	4450	1,73	PnBA- <i>b</i> -PVAc	[110]
	CuBr/CuBr ₂ /PMDETA	-/70°C	24100	1,19	PnBA- <i>b</i> -PMA	
MBP			2460	1,33	PnBA	
MBP	CuBr/PMDETA	-/60°C	9600	1,2	PnBA	[111]
PnBA	CuBr/dAbpy	víz/90°C	21400	1,15	PnBA- <i>b</i> -PS	
MBP	CuBr/PMDETA	víz/70°C	9700	1,25	PnBA	
PnBA	CuCl/HMTETA		21300	1,26	PnBA- <i>b</i> -PMMA	
DMDBHD	CuBr/PMDETA	víz/80°C	67500	1,16	PnBA	
Br- <i>n</i> BA-Br	CuBr/HMTETA		91300	1,2	PMMA- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> -PMMA	
MBP	CuBr/PMDETA	-/60°C	22000	1,46	PnBA- <i>ko</i> -PMMA	[112]
I tartalmú iniciátor				1,6	PnBA	[113]
EBriB	CuBr/dHbpy	xilol/110°C			PnBA	[114]
PS			8500		PS- <i>b</i> -nBA	

Initiátor	Katalizátor- rendszer	Oldószer/ hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polimer	Irodalom
PMMA	CuBr/dNbpy	etil-acetát/90°C			PMMA- <i>b</i> -PnBA	[115]
MBP	CuBr/PMDETA	-70°C	9700	1,25	PnBA	[116]
DMDBHD		-50°C	11200	1,18		
PnBA		-70°C	21000	1,26	PnBA- <i>b</i> -PMMA	
		-50°C	~19000	~1,4	PMMA- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> -PMMA	
EBP	CuBr/PMDETA	-60°C	1700	1,17	PnBA	[117]
		-25°C	1400	1,14		
DMDBA	NiBr ₂ (PPh ₃)	toluol/	7000	1,2	PnBA	[73]
PnBA	NiBr ₂ (PPh ₃)	toluol/85°C			PMMA- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> -PMMA	
	CuBr/dNbpy					
	CuCl/dNbpy					
	CuCl/CuCl ₂ /dNbpy					
MBP	CuBr/PMDETA	etil-acetát/80°C	13000	1,15	PnBA	[118]
DMDBA	NiBr ₂ (PPh ₃)	-85°C			PnBA	[119]
Br-PnBA-Br		toluol/85°C		1,15	PMMA- <i>b</i> -PnBA- <i>b</i> -PMMA	
EBriB	CuBr/dHbpy	xilol/110°C			PnBA	[120]
		dioxán/110°C				
		butil-acetát/110°C				
		1-butanol/110°C				
		DMF/110°C				
VBIB	CuBr/HMTETA	γ-butirolakton/80°C	13000	1,45	PnBA	[121]
PEBMP	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂	-95°C	4200	1,35	PnBA	[122]
MBP	CuBr/Me ₆ TREN	-22°C	23000	<1,2	PnBA	[123]
(CH ₃) ₆ (Ph)(COOCHBr CH ₂ CH ₃) ₂) ₂	CuBr/bpy	THF/100°C	27100	1,12	csillag PnBA	[124]
Si-EBriB	CuBr/PMDETA	DMF/50°C	~3500	~1,1	PnBA	[125]
MBP	CuBr/PMDETA	-60°C			PnBA	[126]
		DMF/60°C				
	CuBr/bpy				hiperelág. PnBA	[127]
MBP	CuCl/bpy	benzonitril/100°C			PMMA- <i>ko</i> -PnBA	[128]
MBP	CuBr/PMDETA	-60°C			PMMA- <i>ko</i> -PnBA	[129]
	CuBr/CuBr ₂ / Me ₆ TREN	etilén-karbonát/60°C				
	CuBr/dNbpy	-90°C				
MBP	CuCl/bpy	-100°C			PMMA- <i>ko</i> -PnBA	[130]
MCIP						
MBP		benzonitril/100°C				
MCIP						
PMMA	CuCl/PMDETA	-100°C	127000	1,32	PMMA- <i>b</i> -PnBA	[131]
		benzonitril/100°C	72000	1,2		
PnBA		-100°C	80800	1,37	PnBA- <i>b</i> -PMMA	
		benzonitril/100°C	83400	1,3		
(CH ₃) ₂ C(CO ₂ Et)I	Fe(Cp)I(CO) ₂	víz-toluol/80°C	13100	1,25	PnBA	[132]
PMMA- <i>grad</i> - P(HEMA-TMS)	CuBr/dNbpy	-70°C	202600	1,12	(PMMA- <i>grad</i> - PBPEM)- <i>g</i> -PnBA	[74]

Initiátor	Katalizátor-rendszer	Oldószer/hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polimer	Irodalom
EBriB	CuBr/dHbpy	xilol/110°C			PnBA	[133]
		butil-acetát/110°C				

Megi.:

A táblázatban található kitöltetlen cellák az irodalmi adat hiányára utalnak.

¹ Alternatív ATRP

Initiátorok: **PEBr** = feniletil-bromid; **PVC** = poli(vinil-klorid); **MBP** = metil-2-brom-propionát; **EBriB** = etil-2-brom-izobutirát; **EBP** = etil-2-brom-propionát; **P(TMS-HEA)** = poli(2-trimetilsziloxi-etil-akrilát); **BBPE** = bis(2-brom-propioniloxi)etán; **PMMA** = poli(metil-metakrilát); **DMDBA** = dietil- meso-2,5-dibrom-adipát; **AMBEP** = 2,2'-azobisz[2-metil-N-(2-(2-brom-izobutiriloxi)etil)propionamid]; **PVAc** = poli(vinil-acetát); **PDMS** = poli(dimetil-sziloxán); **PS-*b*-PDMS** = polisztirol-*blokk*-poli(dimetil-sziloxán); **AIBN** = 2,2'-azobisz(izo-butiro-nitril); **DMDHD** = dimetil-2,6-dibrom-heptándiószté; **VBIB** = 2-vimiloxi-etil-2-brom-izobutirát; **PEBMP** = 2-pirroliletil-2-brom-metil-propanoát; **PMMA-grad-P(HEMA-TMS)** = poli(metil-metakrilát)-*gradiens*-poli(2-trimetilsziloxi-etil-metakrilát)

Kompleképzők: **bpy** = 2,2'-bipiridil; **dNbpy** = 4,4'-dionil-2,2'-bipiridin; **Me₆TREN** = trisz[2-(dimetilamino)-etil]amin; **PMDTA** = N,N,N',N',N'',N''-pentametil-dietilén-triamin; **dAbpy** = 4,4'-di(5-alkil-2,2'-bipiridil); **Me₆Cyclam** = 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekán; **HMTETA** = N,N,N',N',N'',N''-hexametil-trietilén-tetramin;

Polimerek: **PVC-*g*-PnBA** = poli(vinil-klorid)-*graft*-poli(*n*-butil-akrilát); **PnBA-*b*-P(TMS-HEA)** = poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(2-trimetilsziloxi-etil-akrilát); **P(TMS-HEA)-*b*-PnBA** = poli(2-trimetilsziloxi-etil-akrilát)-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát); **P(TMS-HEA)-*b*-PnBA-*b*-P(TMS-HEA)** = poli(2-trimetilsziloxi-etil-akrilát)-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(2-trimetilsziloxi-etil-akrilát); **PnBA-*b*-PHMA** = poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(N-(2-hidroxipropil)metakrilamid); **PnBA-*b*-PVAc** = poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(vinil-acetát);

PnBA-*b*-PDMS-*b*-PnBA = poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(dimetil-sziloxán)-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát); **PS-*b*-PDMS-*b*-PnBA** = polisztirol-*blokk*-poli(dimetil-sziloxán)-*blokk*-poli(*n*-butil-akrilát); **PnBA-*b*-PFNEMA** = poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(2-[(perfluoronil)-oxi]-etil-metakrilát); **PFNEMA-*b*-PnBA-*b*-PFNEMA** = poli(2-[(perfluoronil)-oxi]-etil-metakrilát)-*blokk*-poli(2-hidroxietil-akrilát); **PnBA-*b*-PHEA** = poli(*n*-butil-akrilát)-*blokk*-poli(2-hidroxietil-akrilát); **PnBA-*ko*-PMMA** = poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(metil-metakrilát);

(PMMA-grad-PBPPEM)-*g*-PnBA = poli(metil-metakrilát)-*gradiens*-poli(2-(trimetilsziloxi)-etil-metakrilát)-*graft*-poli(*n*-butil-akrilát);

A polimerек rövidítéseivel kapcsolatban lásd még a II.2.2.2.1 fejezetet 1. táblázatának megjegyzés rovatát is.

4. táblázat: A 2-hidroxietil-akrilát ATRP-s polimerizációja

(A rövidítések jelentése a táblázat végén, a megjegyzés rovatban található)

Initiátor	Katalizátor-rendszer	Oldószer/hőmérséklet	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Polimer	Irodalom
MBP	CuBr/bpy	-90°C	30000	1,19	PHEA	[134]
DEMBM						
MBP			14700	1,34		
DEMBM		víz/90°C				
MBP	CuBr/bpy	-90°C	5800	1,48	PHEA	[90]
PnBA			8630	1,34	PnBA- <i>b</i> -PHEA	
MBP	CuBr/bpy	-90°C			PHEA	[94]
		víz/90°C				
felületre felvit	CuBr/bpy				PHEA	[135]

Megi.:

Polimer: PHEA = poli(2-hidroxietil-akrilát);

A rövidítések magyarázataihoz lásd még a II.2.2.2.1. fejezet 1. táblázatának, a II.2.2.2.2 fejezet 2. táblázatának és a II.2.2.2.3.9. fejezet 3. táblázatának megjegyzés rovatait is.

A táblázatokban összefoglalt adatok alapján megállapíthatjuk, hogy az *n*-butil-akrilát kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációja jól kidolgozott folyamat. A polimerizáció tág határok között változtatható kísérleti paraméterek mellett is kvázielő módon megy végbe és a kapott homo- illetve kopolimeretek többnyire szűk molekulatömeg-eloszlásúak ($M_w/M_n < 1,3$). A kísérleti paraméterek változtathatósága lehetővé teszi változatos kopolimeretek előállítását, akár azok szerkezetét, akár azok összetételét tekintve. Mégis azt láthatjuk, hogy *n*BA-on alapuló random kopolimeretek előállítására nemigen van példa, olyan polimer előállításáról pedig ATRP felhasználásával tudomásunk szerint még senki sem számolt be, amely *Pn*BA láncból kiindulva fésűs szerkezetet eredményezett a *Pn*BA gumirugalmas és egy másik polimer (pl. PS) rigid tulajdonságát ötvözve.

A 2-hidroxiethyl-akrilát kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációja azonban korántsem tartozik a jól kidolgozott polimerizációs eljárások közé. A poli(2-hidroxiethyl-akrilát) ATRP-vel történő előállítására nagyon kevés irodalmi példát találunk és bár ez a fenti táblázatokból nem látszik, addig, amíg az *n*BA polimerizációjához a monomer illetve a többi felhasznált komponens általánosan bevett tisztítási módszerei elégségesek, addig a 2-HEA esetében nagyon körülményes, időigényes és drága tisztítási eljárásokat kell alkalmazni. A monomer érzékenysége ráadásul nagyban korlátozza a választható kísérleti paramétereket is, így igen megnehezíti például kopolimeretek előállítását. A kapott kopolimeretek ráadásul a kvázielő polimerizációval előállított polimeretek egyik nagy előnyével nem rendelkeznek: nem szűk a molekulatömeg-eloszlásuk ($M_w/M_n > 1,3$). Random szerkezetű 2-HEA-ot tartalmazó kopolimeretek direkt (védőcsoport nélküli) ATRP-s előállítására pedig egyáltalán nem találunk példát, hogy a különböző szerkezetű polimereket (pl. csillag szerkezet) már ne is említsük.

II.2.2.3.10. A kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció ipari felhasználása

Ipari gyökös polimerizációs eljárásoknál a vízalapú polimerizációs rendszerek, szuszpenziók, diszperziók és emulziók nagyon kedveltek, mert a víz könnyen hozzáférhető oldószer és a hőelvezetési illetve a viszkozitással kapcsolatban felmerülő problémákat könnyen meg lehet vele oldani. Ezért az ATRP-t is igyekeznek az ilyen irányú polimerizációk felé kiterjeszteni és ezzel az ipari felhasználás számára elérhetőbbé tenni. Így a szakirodalomban találunk példát ATRP megvalósítására emulziós [88] és miniemulziós [136] rendszerben, vízben mint oldószerben [137-139] illetve víz jelenlétében (tisztítatlan oldószerben) [140].

Problémát jelenthet még a polimerizáció gazdaságossá tétele. Ha nagytisztaságú komponenseket kell használni, az oxigén jelenlétét ki kell zární illetve inert atmoszférát szükséges használni, melyek ipari alkalmazás szempontjából gazdaságossági szempontból hátrányosak lehetnek. Erre megoldást jelenthetnek többek között az alternatív kváziélő atomátadásos polimerizációs technikák (lásd II.2.2.2.4. fejezet) illetve a különböző adalékanyagok, vagy külső behatás jelenlétében kivitelezett ATRP-k is [141]. Alapvető problémát jelenthet még, ha a polimerizációt igen magas hőmérsékleten vagy nagy nyomáson kell kivitelezni. Ilyen problémákkal azonban ennél a polimerizációs típusnál általában nem kell számolni.

Gazdaságossági szempontból aggályos, ha a kapott polimerek tisztítása problémás, erről és a lehetséges megoldásokról [142] már a II.2.2.2.3.6. fejezetben szóltunk.

Az ipari felhasználás szempontjából előnyös, ha már meglevő ipari polimerok kiindulási anyagként való felhasználására nyílik lehetőség, így lehetővé téve az adott polimer tulajdonságainak kívánt módon való megváltoztatását [143].

Végül egy igen fontos kérdés: Milyen területre érdemes ilyen polimerizációs eljárással polimeroket előállítani? Elsősorban az igen precíz körülmények között előállított, speciális követelményeknek megfelelő polimeroket igénylő alkalmazások jöhetnek számításba. Ezek közül is elsősorban talán az orvosi alkalmazások mutatkozik a leginkább kézenfekvőnek [144], de számos más ipari irányból is van érdeklődés.

II.2.2.2.4. Az alternatív kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció

Mint azt már a II.2.2.2.3.10. fejezetben is említettük, a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció során fellépő problémákra megoldást jelenthet az alternatív kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció, továbbiakban AATRP (Alternative Atom Transfer Radical Polymerization¹) [145] használata. Ennek a polimerizációnak a mechanizmusát a 21. ábra szemlélteti. Az ábrából látható, hogy itt az ATRP-vel szemben az átmenetifém-halogenidnek nem a kisebb oxidációs állapotú variánsát használjuk, hanem a nagyobb oxidációs számút, amely kevésbé érzékeny a levegő oxigénjére. Így elkerülhető, hogy a polimerizációban felhasznált átmenetifém-halogenid egy része a reakciót megelőzően oxidálódjon és ennek következtében a reakció ne a kívánt módon menjen végbe. Van ennek a polimerizációs típusnak egy másik előnye is: az ATRP-ben iniciátorként használt alkil-halogenidekkel szemben az itt használt hagyományos gyökös iniciátorok nem toxikusak.

¹ A szakirodalomban erre a polimerizációra egy másik elnevezés is használatos: reverse atom transfer radical polymerization [146], ennek a rövidítése RATRP lenne, amit szintén gyakran használnak.

A kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációk tárgyalásának végén meg kell jegyeznünk, hogy ezen polimerizációknak létezik egy harmadik típusa is [155,156] (az ATRP-n és az AATRP-n túl), amely azonban a fent említett két típushoz képest elhanyagolható jelentőségű, így azzal itt külön nem foglalkozunk.

II.3. Célkitűzések

Áttekintettük a polimerizációs folyamatokkal, elsősorban a gyökös polimerizációs reakciókkal kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat. Ennek alapján látható, hogy a kváziélő, azon belül is a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció milyen előnyös tulajdonságokkal rendelkezik és milyen széles körben használható. Láttuk azonban azt is, hogy a kiváló fizikai adottságokkal rendelkező $PnBA$ kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációja bár jól kidolgozott folyamat, az ATRP által nyújtott lehetőségeknek és előnyöknek eddig csak nagyon kis részét használták ki, valamint azt, hogy az ATRP kapcsán számos kinetikai kérdés tisztázatlan.

Nemigen találunk például példát a gumirugalmas (pl. $PnBA$) és a merev, amorf szerkezetű (pl. PS vagy PMMA) polimerek egyetlen molekulán belüli ötvözésére. A publikált szakirodalomban csak $PnBA$ -ból kiinduló lineáris szerkezetű makromolekulákat találunk ilyen összetétellel. Munkánk során célul tűztük ki többek között lineáris illetve csillag szerkezetű $PnBA$ -n alapuló, oldalláncként polisztirolt (PS) és poli(metil-metakrilát)ot (PMMA) tartalmazó, fésűs illetve csillag szerkezetű polimerek előállítását kváziélő gyökös polimerizációval. Ezen cél megvalósításához célkitűzéseink között szerepelt az n -butil-akrilát (nBA) és a 2-hidroxietil-akrilát (2-HEA) kopolimerizációjának kidolgozása és a polimerizációs reakciók kinetikai vizsgálata is. A doktori munka során választ kerestünk továbbá egy korábban, a metil-metakrilát ATRP-je során felmerült kinetikai problémára, melynek tisztázása a későbbi munkák során nagy segítség lehet a $PnBA$ -g-PS illetve a $PnBA$ -g-PMMA előállítása során felmerült, eddig még tisztázatlan kérdések megválaszolásában is.

III. Kísérleti rész

III.1. Felhasznált anyagok

Az alábbi táblázatban a kísérletekhez felhasznált anyagokat és azok főbb jellemzőit tüntettük fel.

5. táblázat: A kísérletek során felhasznált anyagok és főbb jellemzőik

	NÉV	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	Forr.pont [°C]	Olv.pont [°C]
monomer	<i>n</i> -butil-akrilát	128,17	0,894	145	
	2-hidroxietyl-akrilát	116,12	1,011	90-92 (12 Hgmm)	
	metil-metakrilát	100,12	0,936	100	-48
	sztirol	104,15	0,909	145-146	31
ligandum ill. alapanya- ga	<i>N,N,N',N',N'',N''</i> -pentametil-dietilén-triamin	173,30	0,830	198	-20
	2,2'-bipiridil	156,19		273	70-73
	piridin-2-aldehid				
	<i>n</i> -pentilamin				
iniciátor ill. alapanyaga	4-metil-benzil-bromid	185,07	35-39	218-220	
	metil-2-bróm-propionát	167,01	1,497	51 (10 Hgmm)	
	1-klór-1-fenil-etán	140,61			
	etil-2-bróm-izobutirát				
	pentaeritritol				
	2-brómpropionil-bromid	215,88	2,061	48-50 (10 Hgmm)	
CuX	réz(I)-bromid	143,45	4,720		
oldó-, és kicsapószer- ek	xilol	106,17	0,860		
	toluol	92,14	0,867	111	-93
	tetrahidrofuran	72,11	0,889	65-66	-108
	diklór-metán	84,93	1,325	40	-97
	dietil-éter	74,12	0,706	34,6	-116
	hexán	86,18	0,659	69	-95
	metanol	32,04	0,791	64,7	-98
egyéb (alap)anyagok	piridin	79,10	0,978	115	-42
	trietyl-amin	101,19	0,726	88,8	-115
	kalcium-hidrid	42,10	1,900		
	jégecet				
	abs. etanol				
	magnézium-szulfát (vizmentes)	120,37	2,660		
	nátrium-klorid	58,44			
	aktivált alumínium-oxid (neutrális)	101,96	3,970		
	aktivált alumínium-oxid (bázikus)				
	izopropanol	68,16	0,890	82	
gáz	szárazjég				
	Ar				
	N ₂				

III.2. A felhasznált anyagok tisztítása

Mint azt az előző fejezetben már említettük, a kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció viszonylag toleráns a különböző szennyezőanyagokkal szemben, mégis a felhasznált komponensek nagy részét a megfelelő kísérleti eredmények biztosítása és az eredmények reprodukálhatósága érdekében célszerű tisztítani. Vegyük tehát sorra a felhasznált anyagoknál általunk alkalmazott tisztítási eljárásokat!

Az *n*-butil-akrilátot sötétített üvegben tároltuk. A polimerizáció előtt, az esetleges vízszennyezéstől megtisztítandó, egy napig szobahőmérsékleten CaH_2 -en kevertettük, majd a monomert a CaH_2 -től papírszűrőn történő szűréssel megtisztítottuk. Ezt követően a monomert közvetlenül a polimerizáció előtt, az egyéb szennyezőanyagoktól megtisztítandó, vákuumdesztilláltuk. A desztillációt követően a monomert felhasználásig inert atmoszféra alatt tároltuk.

A 2-hidroxietil-akrilátot sötét üvegben, hűtőszekrényben tároltuk és közvetlenül felhasználás előtt tisztítottuk. A tisztítás vákuumdesztillációval történt. Mivel a monomer forráspontja magas és nagyon hajlamos a hő hatására történő polimerizációra még a gyárilag adagolt inhibitor jelenlétében is, a desztillációt megfelelő mértékű vákuumban kell végrehajtani, a lehető legrövidebb úthosszt használó desztillálóberendezés felhasználásával. A desztillációt követően a monomert felhasználásig inert atmoszféra alatt tároltuk.

A metil-metakrilátot hűtőben, sötétített üvegben tároltuk. A metil-metakrilát tisztítása a homopolimerizációs kísérleteknél az *n*-butil-akrilát tisztításával megegyező módon történt. Az ojtásos polimerek szintézise esetében a monomert bázisos Al_2O_3 -oszlopon engedték át, majd az így megtisztított monomeren minimum egy óra hosszat inert gázt buborékolattunk keresztül a monomer oxigénmentesítése végett.

A sztirolt hűtőben, sötétített üvegben tároltuk, tisztítása megegyezett a metil-metakrilát ojtásos polimerizációk során használt tisztítási módjával.

Az *N,N,N',N',N''*-pentametil-dietilén-triamin kisebb részleteit vákuumdesztilláltuk. Ezt követően felhasználásig inert atmoszféra alatt, sötétben, szobahőmérsékleten tároltuk. Felhasználás előtt az anyagon minimum egy órán keresztül inert gázt áramoltattunk át.

A 2,2'-bipiridil, a piridin-2-aldehid és az *n*-pentilamin külön tisztításra nem került az iniciátorokhoz, illetve azok kiindulási anyagaihoz hasonlóan.

A polimerizációkhoz használt *CuBr*-t tisztításképpen [157] minimum 12 órán keresztül jégecetben kevertettük (10 g *CuBr*-ra 100 cm³ jégecetet számítottunk), majd inert atmoszféra alatt leszűrtük, abszolút etanollal mostuk. Az így kapott fehér port vákuumszáritószelekreben 12 órán keresztül 150 °C-on szárítottuk. Ezt követően a *CuBr*-t inert atmoszférában, sötét helyen, szobahőmérsékleten tároltuk.

A *xilol* és a *toluol* kivételével a többi komponens külön tisztításra nem került. Ezeket az oldószereket tisztításképpen neutrális Al_2O_3 oszlopon engedték át, majd az oldószereken minimum egy órán keresztül inert gázt áramoltattunk át oxigénmentesítés végett.

III.3. A kísérletek kivitelezése

Ebben a fejezetben röviden áttekinjük a kísérletek kivitelezésének módját. Az adott polimerizációknál használt konkrét mennyiségeket külön tüntetjük fel az adott kísérlet tárgyalásánál a függelék megfelelő részében.

A csillag iniciátor illetve az *N*-(*n*-pentil)-2-piridil-metánimin előállításánál pedig az előállításuk tárgyalásánál az alkalmazott konkrét mennyiségeket is feltüntettük.

III.3.1. A polimerizációs kísérletek kivitelezése

A polimerizáció kezdő lépéseként a tisztítandó komponenseket megtisztítottuk a III.2. fejezetben leírtaknak megfelelően. A folyékony komponensekből az esetlegesen bennük oldott oxigént a rajtuk keresztül buborékolgatott inert gázzal (argon vagy nitrogén) kiűztük. Ezt követően összeállítottuk a polimerizációs berendezést, amely általában egy gázbevezető csontot is tartalmazó reaktorcsőből, egy abba behelyezett keverőbabából és egy, a reaktorcső lezárására szolgáló, de ugyanakkor a mintavételt is lehetővé tevő szeptumból állt. A reaktorcsőbe behelyeztük a szilárd halmazállapotú komponenseket, majd a reaktorcsövet egy PVC cső segítségével egy gázelosztóhoz kötöttük, amely lehetővé tette, hogy a reaktorcső légterébe az inert gáz bejuttatása illetve annak légterében a vákuum létrehozása megvalósulhasson.

A szilárd komponensek behelyezése után a készüléket átöblítettük inert gázzal, majd a légteret evakuáltuk és ismét inert gázzal töltöttük fel. Ezt a folyamatot a teljes oxigénmentesség biztosítása érdekében háromszor ismételtük meg. Ezt követően a reaktorcsőbe a szeptumon keresztül beadagoltuk az oxigénmentesített folyékony komponenseket a komplexképző komponens kivételével. Ezt követően a reaktorcsövet izopropanol/szárazjég elegyébe

süllyesztettük és megvártuk míg az elegy megfagy. Ezután a légteret evakuáltuk, megvártuk míg az elegy szobahőmérsékletűre melegszik és benne a buborékok áramlása megszűnik, majd ismét feltöltöttük a légteret inert gázzal. A teljes oxigénmentesítés végett a folyamatot háromszor ismételtük meg. Miután ismét feltöltöttük a légteret inert gázzal, az elegyet a reakció hőmérsékletére melegített, mágneses keverővel is ellátott olajfürdőbe helyeztük és megvártuk, míg az elegy átveszi a fürdő hőmérsékletét. Ekkor adagoltuk a polimerizációs rendszerbe a korábban alaposan oxigénmentesített komplexképző ágenst. Ennek bejuttatása jelentette a reakció nulla pillanatát. Meg kell jegyezni, hogy ha komplexképzőként 2,2'-bipiridilt használtunk, akkor, mivel az szilárd halmazállapotú, azt a reakció elején kellett a reaktorsóba helyezni, így ott a reakció „0” pillanata a reaktorsó termosztátba való helyezéseivel volt egyenértékű.

Az előre meghatározott reakcióidő letelte után a polimerizációs elegyből fecskendővel a szeptumon keresztül mintát vettünk, majd a mintát előre lemért edénybe tettük. A minta tömegének megállapítása után a mintát tisztítottuk. A minták tisztítása a nagyobb mennyiségben előállított illetve funkcionálizálásra szánt minták kivételével a következő módon történt. A poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietyl-akrilát) mintákat tetrahidrofuranban oldottuk, majd tisztításképpen neutrális Al_2O_3 oszlopon engedték át. A kapott oldatot rotációs vákuumszivattyúval pároltuk be. A bepárlást követően a mintákat 40 °C-on vákuum-száritószekrényben szárítottuk tömegállandóságig. A poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietyl-akrilát)-on alapuló blokk-kopolimereket illetve a poli(metil-metakrilát) és polisztirol ojtásos polimereket tetrahidrofuranban való oldást követően neutrális Al_2O_3 oszlopon engedték át és a lecsepegő oldatot közvetlenül a (minimum 5-szörös térfogatú) kicsapószerbe csepegtettük. A kapott polimert leszűrtük, majd 40 °C-on vákuum-száritószekrényben szárítottuk tömegállandóságig.

A nagyobb mennyiségű illetve funkcionálizálásra szánt minták tisztítása is a fentiekkel megegyező módon történt azzal a különbséggel, hogy a minták oldása toluolban történt.

III.3.2. A poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietyl-akrilát) funkcionálizálása

A kiindulási poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietyl-akrilát)-ot (*PnBA-ko-PHEA*) tömegállandóságig szárítottuk, majd $^1\text{H-NMR}$ -rel megállapítottuk a polimer 2-hidroxietyl-akrilát (HEA) tartalmát. Ennek ismeretében történt a reakció kivitelezése. A *PnBA-ko-PHEA*-t feloldottuk inert atmoszféra alatt CaH_2 -ről desztillált CH_2Cl_2 -ben (3 g polimerre 20 cm^3 CH_2Cl_2 -t számolva), majd a kapott oldaton 15 percre inert gázt áramoltattunk keresztül. Az

oldatba belemértük a piridint (a HEA + 2-brómpropionil-bromid reakcióra számolva 10 % feleslegben). Az oldatot jeges hűtéssel, állandó inert atmoszférát biztosítva a reakcióterben lehűtöttük, miközben az oldatot mágneses keverővel kevertettük. Miután az oldat átvette a jeges fürdő hőmérsékletét, lassan az oldatba csepegtettük a 2-brómpropionil-bromidot (a HEA-ra számolva 2 % feleslegben). A becsepegtetést követően az elegyet hagytuk felmelegedni és további 3 órán keresztül inert atmoszférában kevertettük. A reakcióidő letelte után az oldatot papírszűrőn leszűrjük, így távolítva el a reakció során keletkezett és kicsapódott piridinium-bromidot. Ezután háromszor kiráztuk vízzel (egyszeri kirázásra a CH_2Cl_2 térfogatának ötödét számítva). Ezt követően a polimeres oldatot 12 órán keresztül kevertettük vízmentes MgSO_4 -on a víz eltávolítása végett. A 12 óra letelte után az oldatot papírszűrőn leszűrjük és rotációs vákuumszivattyúval eltávolítottuk róla az oldószert. Végül a polimert tömegállandóságig $40\text{ }^\circ\text{C}$ -on vákuum-száritószekrényben szárítottuk (kitermelés $> 85\%$).

III.3.3. A csillag iniciátor szintézise

A pentaeritritolt abszolútizált tetrahidofuránban oldottuk ($3,1\text{ g-t } 100\text{ cm}^3$ -ben), majd az oldaton inert gázt áramoltattunk keresztül minimum 15 percen keresztül. Utána kevertetés közben az oldathoz adtuk a trietil-amint (10 g), majd az oldatot jeges vízfürdőbe helyeztük. Miután az oldat átvette a vízfürdő hőmérsékletét, az oldathoz folyamatos hűtés mellett sztöchiometrikus mennyiségben (21 g) nagyon lassan 2-brómpropionil-bromidot csepegtettünk tetrahidofuránban (40 cm^3) oldva. Miután a savbromidos oldatot teljesen belecsepegtettük, még 10% savbromid felesleget ($2,1\text{ g}$) adagoltunk az oldathoz tetrahidofuránban (25 cm^3) oldva, majd szobahőmérsékleten, inert atmoszférát biztosítva egy éjszakán át kevertettük az oldatot.

Ezt követően az oldathoz $100\text{ cm}^3\text{ CH}_2\text{Cl}_2$ -t öntöttünk és kétszer 100 cm^3 vízzel kiráztuk. Ezután $100\text{ cm}^3\text{ 1M}$ sósavval, majd $100\text{ cm}^3\text{ 8 m/m\%-os NaHCO}_3$ oldattal ráztuk ki. Végül 100 cm^3 vízzel való kirázás következett. A kapott oldatot minimum három órán keresztül kevertettük vízmentes MgSO_4 -on. Ezt követően az oldatot leszűrjük, rotációs vákuumszivattyúval bepároltunk. A párlat világosbarna színű olaj (18 g) volt, melyet dietil-éterben oldottunk (30 cm^3). Az oldatot lezárt üvegben mélyhűtőbe tettük, majd a kikristályosodott anyagot kétszer átkristályosítottuk (kitermelés 58%). A termék fehér színű kristályos anyag volt.

III.3.4. Az *N*-(*n*-pentil)-2-piridil-metánimin szintézise

Az *N*-(*n*-pentil)-2-piridil-metánimin szintézisét [158] piridin-2-aldehid és *n*-pentilamin sztöchiometrikus arányban történő reakciójával valósítottuk meg. 2,0137 g piridin-2-aldehidet reagáltattunk 1,6388 g *n*-pentilammal 30 cm³ dietil-éterben. 10 percig kevertettük az oldatot, majd vízmentes MgSO₄ jelenlétében kevertettük további 30 percig. Az oldatot leszűrjük, majd az étert rotációs vákuumszivattyúval eltávolítottuk. A visszamaradó anyagot vákuumdesztilláltuk. Az immár tiszta anyagot azonnal felhasználtuk vagy felhasználásig inert atmoszféra alatt hűtőben tároltuk és felhasználás előtt vákuumdesztilláltuk. A termék világossárga színű olaj volt, a kitermelés > 85 %.

III.4. A polimerek analízise (berendezések és vizsgálati körülmények)

A kísérletek során a *konverzió mérése* gravimetriásan történt. A polimerizációs elegyből fecskendővel mintát vettünk, melyet előre lemért edénybe helyeztünk. Az edényt az elegy lehűlése után ismét lemértük, a polimert kinyertük, tisztítottuk és ismét lemértük. Ezekből az adatokból megfelelő számítással kaptuk a dolgozatban közölt konverzióértékeket.

A polimerek *átlagos molekulatömegét* és *molekulatömeg-eloszlását* gélpermeációs kromatográfiával (GPC) határoztuk meg. A méréseket Waters 510-GPC készülékkel végeztük. A készülék detektoraként differenciál refraktométert és differenciál viszkozimétert alkalmaztunk. A készülék 1x10⁵, 1x10⁴, 1x10³ és 500 Å pórusméretű „Ultrasylgel” oszlopokkal volt ellátva. Az eluens tetrahidrofurán volt, 1,5 cm³/min áramlási sebességgel.

A polimerek összetételének vizsgálatára elsősorban ¹H-NMR-t alkalmaztunk. A méréseket 400 MHz-es, Varian gyártmányú készüléket hajtottunk végre. A minták oldószereként kloroformot használtunk.

Sor került még MALDI-TOF tömegspektrometriás (MS) mérésekre, melyeket Bruker Biflex MALDI (Bréma, Németország) típusú készüléken végeztünk. Továbbá Electrospray tömegspektrometriás mérések is történtek, melyeket Perkin Elmer Sciex API 2000 (Perkin Elmer Sciex Instruments, Toronto, Kanada) típusú készüléken hajtottunk végre. A DSC mérések elvégzésére METTLER TA4000 System DSC30 Cell, illetve a készülék felújítása után METTLER TOLEDO STAR System (Thermal Analysis System) TA4000 DSC30 készülékkel került sor.

IV. Lineáris polimerek előállítása kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerek vizsgálata

IV.1. Homopolimerizáció

IV.1.1. Lineáris poli(metil-metakrilát) előállítása 4-metil-benzil-bromid iniciátorral

IV.1.1.1. Bevezetés

Mivel a kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval (ATRP) számos polimer előállítására nyílik lehetőség, ezért az ipar részéről eziránt nagy az érdeklődés. Egy kapcsolat-teremtési mód a laboratóriumi gyakorlat és az ipari felhasználás között, ha az ATRP-s polimerizációknál ipari alapanyagokat használunk. Ennek modellezésére nyílik lehetőség a 4-metil-benzil-bromid iniciátor használatával, mivel ilyen csoportot számos, ipari méretekben is előállított polimer tartalmaz. (Pl. az EXXON cég által forgalmazott EXXPRO márkanevű polizobutilén.) Ezeknek a polimereknek a tulajdonságai tovább javíthatók, vagy belőlük új tulajdonságokkal rendelkező anyagok állíthatók elő, ha ezeket makroiniciátorokként, azaz kiindulási anyagokként alkalmazzuk különböző monomerek ATRP-jéhez. Az így kapott anyagok kiterjeszthetik a kiindulási polimer alkalmazási lehetőségeit. Ennek az iniciátor(csoport)nak makroiniciátorként való felhasználására már található példa a szakirodalomban [159, 160], azonban a polimerizáció kinetikai vizsgálatát még nem végezték el. Ebben a fejezetben ezt tekintjük át.

IV.1.1.2. A polimerizáció kinetikai vizsgálata

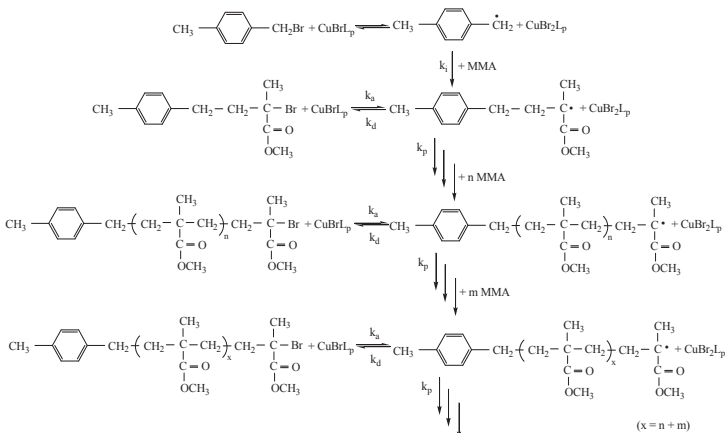
A kísérleteket megelőzően áttanulmányoztuk a poli(metil-metakrilát) ATRP-vel történő előállítását taglaló szakirodalmat és kiválasztottunk egy polimerizációs rendszert [158], amellyel jól definiált poli(metil-metakrilát) előállítása (tervezett molekulatömeg, reprodukálhatóság stb.) megvalósíthatónak tűnt. Ezt követően a szakirodalom ismeretében kiválasztottuk a megfelelő reakciókörülményeket.

Ennek megfelelően a reakciókat 120 °C-on hajtottuk végre. Iniciátorként a 4-metil-benzil-bromidot (MeBzBr) alkalmaztunk. Ez ugyanis az a szerkezeti egység (azaz a benzil-bromid) amelyet az iparilag gyártott, fentebb említett polizobutilén is tartalmaz. Komplex-

képzőként *N*-(*n*-pentil)-2-piridilmetánimint (pypt) használtunk, melyet a III.3.4. fejezetben leírtaknak megfelelően állítottunk elő. Átmenetifém-halogenidként CuBr szolgált, oldószerként pedig xilol. A polimerizációk kivitelezése a III.3.1. fejezetben leírtaknak megfelelően történt azzal a különbséggel, hogy a polimerizációk során mintavételezés nem történt. A megfelelően előkészített komponenseket összemértük úgy, hogy a monomer és az oldószer térfogataránya $V_{\text{metil-metakrilát}} : V_{\text{xilol}} = 1:3$ legyen. Az iniciátor, az átmenetifém-halogenid és a komplexképző aránya a reakció során $[\text{MeBzBr}]:[\text{CuBr}]:[\text{pypt}] = 1:1:3$ volt. (A konkrét mennyiségeket lásd a X.1.1.1. függelékben.)

A kinetikai vizsgálathoz az iniciátort és a monomert 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50 és 1:60 arányban tartalmazó elegysorozatot készítettünk, amelyet 4 órán keresztül 120 °C-on polimerizáltunk. A reakcióidő letelte után a mintákat megtisztítottuk, kicsaptuk, kiszáritottuk, és a kapott polimereket GPC kromatográfiával analizáltuk.

A polimerizáció során várt reakciómechanizmust szemlélteti a 22. ábra.

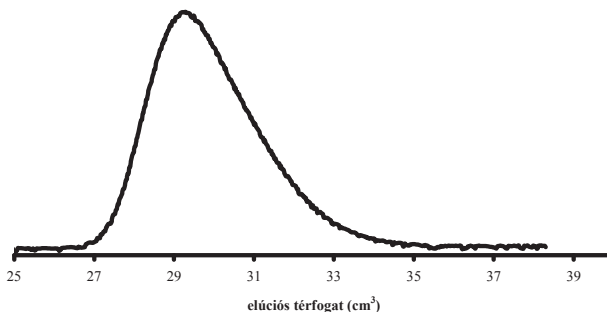


22. ábra A polimerizáció során várt reakciómechanizmus

A sémán a komplexképző ágenszt L_p-vel jelöltük. A reakció során a metil-metakrilát az átmenetifém-halogenid hatására a 4-metil-benzil-bromid iniciátorból képződő aktív gyökkel reagál, így válik lehetővé a polimer lánc kialakulása. A képződő, immár monomer egységet is tartalmazó species egyensúlyi folyamatban időről-időre elveszti a növekedés képességét, az aktív szakaszokban pedig monomer egységek épülnek rá. Így válik lehetővé közel egyforma

hosszúságú polimer láncok kialakulása. Annak bizonyítása, hogy ténylegesen ATRP-s mechanizmus szerint történik a polimerizáció már korábban megtörtént [161], jelen dolgozatban csak a kinetikai vizsgálatra szorítkozunk.

A 23. ábra a 2185 g/mol tervezett molekulatömegű poli(metil-metakrilát) GPC kromatogramját mutatja.



23. ábra A $[MMA]_0:[4MeBzBr]_0:[CuBr]_0:[pypt]_0=20:1:1:3$ minta GPC kromatogramja. Oldószer: xilol, $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ h}$, konverzió=62%.

A minta kromatogramja nem szimmetrikus Gauss görbe alakú, hanem a kisebb molekulatömegek, azaz a nagyobb elúciós térfogat irányába elnyúló vállal rendelkezik. Ilyen jellegű görbét általában olyan polimerizációs rendszerek mintáinál tapasztalhatunk, melyekben ún. lassú iniciálás zajlik le. Lassú iniciálás alatt olyan folyamatot értünk, melynek során a polimerizációs rendszerben nem pillanatszerű az iniciálás folyamata, azaz nem minden iniciátor molekula kerül egyszerre aktivált állapotba és indítja meg egy-egy polimer lánc képződését, hanem vannak olyan iniciátor molekulák, melyek ebben a folyamatban némi késéssel vesznek részt, így eredményezve egy szélesebb molekulatömeg-eloszlású polimert. Az ilyen körülmények között szintetizált polimerek jellemzője a nem szimmetrikus molekulatömeg-eloszlás görbe.

Ezt a megállapítást (lassú inicializálás) támasztja alá az a tény is, hogy a reakciók során kapott polimerek polidiszperzitása nagyobb, mint az a $V_i > V_p$ körülmények között zajló kvázielő rendszerektől elvárható lenne, hiszen ilyen esetekben $M_w/M_n < 1,3$ (lásd 6. táblázat).

6. táblázat: A 4-metil-benzil-bromid iniciátorral kapott kísérleti eredmények

$[M]_0/[I]_0$	$M_n, \text{exp.}$	M_w/M_n	c	f
10	8900	1,50	0,67	0,08
20	12800	1,48	0,65	0,10
30	15100	1,46	0,62	0,12
40	15300	1,42	0,58	0,15
50	16400	1,41	0,51	0,16
60	16500	1,37	0,46	0,17

A 6. táblázat adataiból az is kitűnik, hogy az iniciátorhatékonyság, azaz $f = ([I]_0 - [I])/[I]_0$, ahol $[I]$ és $[I]_0$ az iniciátor pillanatnyi, illetve kezdeti koncentrációja, egynél jóval kisebb minden esetben. A molekulatömeg-eloszlás és az iniciátorhatékonyság önmagában még nem nyújt kellő felvilágosítást arról, hogy a polimerizáció kvázielő jellegű-e. A lassú iniciálással zajló kvázielő polimerizációról annak további kinetikai analízise szolgáltathat bizonyítékot. Tekintsük át röviden ennek matematikai hátterét.

Az iniciálás (V_i) és a láncnövekedés (V_p) sebességi állandóját az alábbi egyenletek adják meg a II.2.2.2.3.2. és a II.2.2.2.3.3. fejezetben tárgyaltakkal összhangban.

$$V_i = -\frac{d[I]}{dt} = k_i [I][M] \text{ és } V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p ([I]_0 - [I])[M]$$

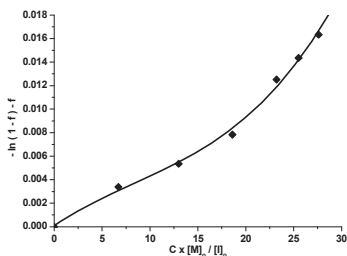
ahol $[I]$, $[M]$ rendre az iniciátor illetve a monomer pillanatnyi koncentrációja, $[I]_0$ az iniciátor kezdeti koncentrációja, k_i és k_p pedig az iniciálás illetve a láncnövekedés sebességi állandói. A két egyenletet egymással elosztva az alábbi összefüggéshez juthatunk:

$$\frac{d[I]}{d[M]} = \frac{k_i [I]}{k_p ([I]_0 - [I])}$$

Figyelembe véve, hogy a konverzió (c), azaz hogy a beadagolt monomer molekulák mekkora része alakult át polimerré, a következőképpen adható meg $c = ([M]_0 - [M])/[M]_0$, a következő összefüggéshez juthatunk:

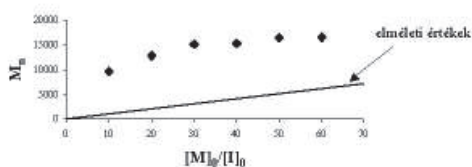
$$-\ln(1 - f) - f = \frac{k_i}{k_p} \frac{[M]_0}{[I]_0} c.$$

Amennyiben a $-\ln(1-f)$ összefüggést az $([M]_0/[I]_0) \cdot c$ összefüggés függvényében ábrázoljuk, és a kapott egyenes meredeksége, azaz a k_t/k_p összefüggés értéke nagyságrendekkel kisebb lesz, mint 1, akkor a polimerizáció lassú iniciálással zajló kvázilól polimerizáció. A 24. ábra mutatja a vizsgált polimerizációra vonatkozó $-\ln(1-f)$ vs. $([M]_0/[I]_0) \cdot c$ grafikont. Az első megállapítás, amit az ábra alapján a polimerizációról tehetünk, hogy az ábrázolt összefüggés értelmében az origóból kiinduló egyenest kellett volna kapnunk. Ezzel szemben egy nullából kiinduló emelkedő meredekségű görbét kapunk. Az irodalmi eredményeket [164] figyelembe véve, a polimerizáció szempontjából ez azt jelenti, hogy ebben a folyamatban az iniciátor az iniciálás mellett a láncátadó szer szerepét is betölti, azaz inifer (*iniciátor + transzfer*). Az ábra kezdeti szakaszából meghatározható a látszólagos iniciálási (k_i) és láncnövekedési (k_p) sebességi együttható hányadosa. Ez $6 \cdot 10^{-4}$ -nek adódik, ami azt jelenti, hogy az iniciálás sebessége több mint három nagyságrenddel kisebb a láncnövekedés sebességénél.



24. ábra A $-\ln(1-f)$ vs. $([M]_0/[I]_0) \cdot c$ grafikon 4-metil-benzil-bromid használata esetén MMA polimerizációjára

A fentiekén túl, ha összehasonlítjuk a tervezett és a kísérletek során kapott számátlag molekulatömeg értékeket (lásd 25. ábra), akkor megállapíthatjuk, hogy a kísérleti értékek jelentősen meghaladják a tervezetteket. Ennek következtében az iniciátorhatékonyság is kicsi (lásd még 6. táblázat). Hasonló megfigyelésekről olvashatunk a szakirodalomban is izobutilén polimerizációjával kapcsolatban akkor, ha a polimerizáció során lassú iniciálás zajlott le [162,163,164].



25. ábra: A-4-metil-benzil-bromid iniciátorral kapott poli(metil-metakrilát) számátlag molekulatömeg (M_n) értékei a kiindulási monomer ($[M]_0$) és iniciátor ($[I]_0$) hányadosának függvényében

Összefoglalásképpen tehát elmondhatjuk, hogy a metil-metakrilát polimerizációját sikerült 4-metil-benzil-bromid iniciátor felhasználásával megvalósítanunk és így egy olyan polimerizáció modellezésére nyílt lehetőség, amely ipari körülmények között előállított polimereket makroiniciátorként használ fel. A polimerizáció kinetikai vizsgálata során kiderült, hogy a polimerizációs rendszerben lassú iniciálás zajlik. Ennek köszönhetően a polimerek molekulatömege a tervezett értéknél nagyobb lesz, kicsi lesz az iniciátorhatékonyság és a polimer polidiszperzitása meghaladja a kváziélő polimerizációs rendszereknél elvárt értéket. A vizsgálat során kiderült továbbá, hogy a polimerizációnak ún. indukciós periódusa van, azaz a polimer láncok növekedése nem a reakció nulla időpillanatában indul meg, ráadásul a polimerizációs folyamatban az iniciátor az iniciálás mellett a láncátadó szerepét is betölti, azaz iniferként viselkedik. Ezekkel a megfigyelésekkel lehetőség nyílt egy ATRP-s lassú iniciálásos rendszer leírására, amire korábban a szakirodalomban ismereteink szerint nem volt példa.

IV.1.2. A lineáris poli(2-hidroxietyl-akrilát) és a lineáris poli(n-butyl-akrilát)

A 2-hidroxietyl-akrilát ATRP-s körülmények szerint zajló polimerizációjának adatait a szakirodalomban eddig erről megjelentek alapján a II.2.2.3.9. fejezetben, a 4. táblázatban gyűjtöttük össze. Mint a táblázatból is látható, poli(2-hidroxietyl-akrilát) (PHEA) előállítására nagyon kevés példa van a megjelentetett publikációk között. Ez annak tudható be, hogy a polimerizációk során számos probléma lépett fel, amit elsősorban a HEA nem megfelelő tisztaságára vezettek vissza [90], így egyre alaposabb és ennek megfelelően egyre bonyolultabb tisztítási módszereket dolgoztak ki, ami az előállítást igen bonyolulttá és költségessé teszi.

Az *n*-butil-akrilát (*n*BA) polimerizációja a II.2.2.2.3.9. fejezetben a 3. táblázatban összefoglaltaknak megfelelően igen széles körben kidolgozott és sokakat foglalkoztató téma. Ez elsősorban a *Pn*BA kis üvegesedési hőmérsékletére ($T_g = -48\text{ }^\circ\text{C}$) vezethető vissza, ami a belőle készített polimerek és kopolimerek tulajdonságait nagyon előnyösen befolyásolhatja.

Dolgozatomban nem kívánok külön kitérni sem a poli(2-hidroxietyl-akrilát) (PHEA), sem pedig a poli(*n*-butil-akrilát) (*Pn*BA) homopolimerizációjára, csak a dolgozat témájául szolgáló HEA és *n*BA kopolimerizációjára. Ennek a helyszükén túl az a magyarázata, hogy mindkét téma kimerítő feldolgozása megtalálható a szakirodalomban, lényeges újabb információkhoz nem jutottunk a kopolimerizációval kapcsolatos előkísérleteink során.

IV.2. Kopolimerizáció

IV.2.1. Poli(*n*-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát)

IV.2.1.1. Bevezetés

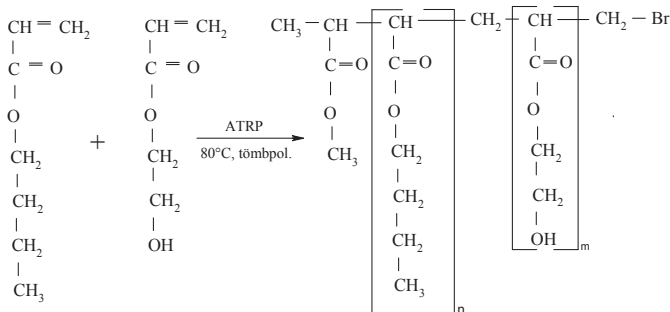
Mint azt az előző fejezetben már említettük, a poli(*n*-butil-akrilát) (*Pn*BA) előállítása annak kis T_g -je miatt igen intenzíven kutatott terület. Ezek a kutatások nemcsak a kvázielő polimerizációk területén jelentősek, hanem a hagyományos gyökös polimerizációk területét is jellemzik. Amint azt a 3. táblázatban már láthattuk, az ipari érdeklődésnek megfelelően a kutatók leginkább a *Pn*BA blokk-kopolimerjeinek előállításával illetve azok vizsgálatával foglalkoznak. Talán a legjelentősebb ilyen blokk-kopolimer a poli(*n*-butil-akrilát)-*b*-polisztirol (*Pn*BA-*b*-PS) és a poli(*n*-butil-akrilát)-*b*-poli(metil-metakrilát) (*Pn*BA-*b*-PMMA). Ennek az a magyarázata, hogy ezek a kopolimerek igen lágy (gumiszerű) és igen rigid (amorf) szegmenseket egyaránt tartalmaznak, azaz két nagyon különböző tulajdonságú polimert ötvöznek egyetlen makromolekulán belül.

Jelen dolgozatban is foglalkozni kívánunk ezeknek a blokk-kopolimereknek, pontosabban ezek lineáris és csillag alakú változatának az előállításával. Az általunk választott szintézisút első lépéseként a *Pn*BA-ko-PHEA kopolimert kell elkészíteni. Ennek előállítását és a kopolimerizáció vizsgálatát tárgyaljuk ebben a fejezetben. A lineáris molekula szintézisét illetve annak vizsgálatát részint az indokolja, hogy ilyen polimerizációt az általunk ismert szakirodalmi adatok alapján védőcsoport alkalmazása nélkül eddig senkinek sem sikerült megvalósítania, részint pedig az, hogy a dolgozatom későbbi részében tárgyalandó

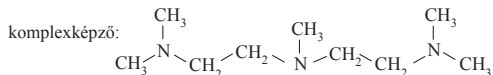
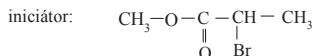
csillag iniciátor iniciátoregységeként ugyanazt a csoportot kívánjuk alkalmazni, mint a lineáris molekula szintéziséénél.

IV.2.1.2. A polimerizáció kinetikai vizsgálata

A HEA és az *n*BA kopolimerizációja megvalósításának első lépése a megfelelő reakciókörülmények megválasztása. Mivel tudomásunk szerint korábban a szakirodalomban nem volt példa a HEA és az *n*BA direkt, védőcsoport nélküli kopolimerizációjára, nekünk kellett a megfelelő kísérleti körülményeket megválasztani. Mivel a két monomer várható oldhatósága a különböző oldószerekben a HEA hidroxil csoportja miatt nem azonos és mivel sok esetben az oldószermentes polimerizáció a leggazdaságosabb megoldás, amit az iparban is gyakran használnak, a tömbpolimerizáció mellett döntöttünk. Mivel a HEA polimerizációjánál használt 2,2'-bipiridil az általában használt kísérleti körülmények között csak részben oldódik, ezért az *n*BA polimerizációjánál használt komplexképzők közül választottunk célszerűen olyat, amellyel homogén katalízis valósítható meg, könnyen hozzáférhető, olcsó, amelynek tisztítása egyszerű és amellyel kis polidiszperzitású *Pn*BA állítható elő. Az általunk kiválasztott polimerizációs rendszert és a várt reakciót a 26. ábra szemlélteti.



átmenetifém-halogenid: CuBr

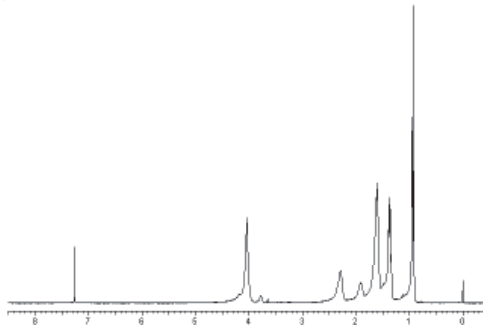


26. ábra: Az *n*BA és a HEA kopolimerizációja során várt reakció sematikus ábrája

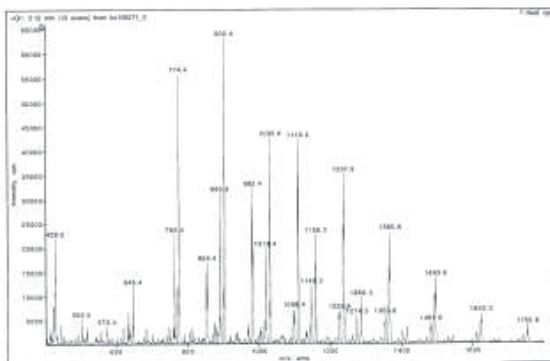
Választásunk az N,N,N',N'',N''' -pentametil-dietilén-triaminra (PMDETA) esett, amellyel szilil védőcsoporttal ellátott HEA polimerizációjára találtunk a szakirodalomban példát [97]. Átmenetifém-halogenidként CuBr-t használtunk, reakcióhőmérsékletként pedig a HEA polimerizációjánál általában használt reakcióhőmérsékletet, a 80 °C-ot választottuk. Iniciátorként pedig a mindkét monomer polimerizációjánál használt metil-2-bróm-propinátot (MBP) alkalmaztuk.

A polimerizációs kísérletek kivitelezése a III.3.1.-ben leírtaknak megfelelően történt. A polimerizációs elegybe a komponenseket a következő arányban mértük össze: $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$. (A konkrét mennyiségeket lásd a X.1.2.1. függelékben.) A 80 °C-on kevertetett polimerizációs elegyből 10 percenként mintát vettünk, majd a mintákat különböző analitikai módszerekkel vizsgáltuk.

A mintákat 1H -NMR-rel és Electrospray tömegspektrometriás technikákkal vizsgáltuk az összetételük megállapítása végett (27. ábra és 28. ábra). Az 1H -NMR spektrum megfelelő jeleinek (X.1.2.2. függelék) integráljaiból meghatároztuk a példaként bemutatott minta összetételét. A számítások alapján a bemérési mólarányhoz képest ($n_{nBA}:n_{HEA}=95:5$) a vizsgált mintában a HEA nagyobb arányban volt megtalálható ($n_{nBA}:n_{HEA}=93,5:6,5$). Az 1H -NMR spektrumon az 5-6 ppm tartományban, ahol a monomerek kettős kötéseinek kellene jelentkezni, nincs jel, azaz a mintában kettős kötést tartalmazó, azaz monomer komponens kimutatható mennyiségben nem maradt. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az 1H -NMR felvétel egy olyan – a később bemutatandó GPC kromatogram alapján – *polimer* mintáról készült, amely mindkét monomeregységet tartalmazza. Az azonban nem állapítható meg egyértelműen ezen spektrum alapján, hogy a két monomerből egy kopolimer épül fel és nem pedig két homopolimer keletkezett. Ez utóbbi valószínűsége azonban nagyon csekély. Ha PHEA homopolimer keletkezett volna a reakció során, akkor az a minták feldolgozásánál a tetrahidofurános vagy még inkább a nagyobb mennyiségben előállított mintáknál a toluolos oldás során kicsapódott volna és a tisztításra használt oszlopon megkötődött volna. Ilyen kicsapódást azonban nem tapasztaltunk a tisztítások során, azaz PHEA homopolimer a polimerizáció során nagy valószínűséggel nem keletkezett.



27. ábra: A PnBA-ko-PHEA polimer ^1H -NMR spektruma

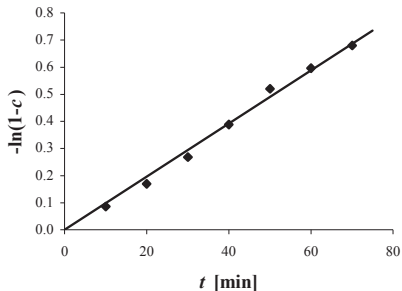


28. ábra: A PnBA-ko-PHEA polimer ESI spektruma

Az ESI spektrum alapján egy egyszerű számítógépes program segítségével kiszámítható, hogy a monomer molekulákból kopolimer molekulák képződtek. (A program forráskódja a X.2 fejezetben található.) A kopolimer keletkezését támasztja alá az is, hogy a mintákról készített GPC kromatogramokon egyetlen csúcs látszik (lásd 31. ábra). (Annak a valószínűsége, hogy egy ilyen, igen szűk molekulatömeg-eloszlású mintából létrejövő GPC csúcs két homopolimer csúcsából tevődjön össze, nagyon kicsi.)

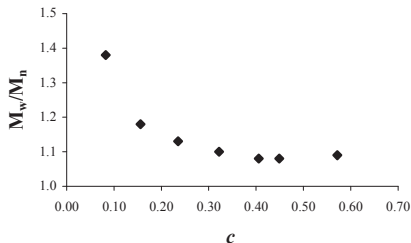
A polimerizáció időbeli lefutását a következő módon követtük: a konverzióértékek meghatározása után elkészítettük a kapott adatok elsörendű kinetikai ábrázolását, azaz a

$-\ln(1-c)$ vs. idő grafikont. (Ahol c a konverzió, lásd még a II.2.2.2.3.3. fejezetet.) Amennyiben a kapott adatok az ábrázolást követően egy egyenesre esnek és az egyenes az origóból indul ki, akkor a polimerizáció a monomerre elsőrendű kinetikával rendelkezik és a növekedésben résztvevő gyökök koncentrációja a polimerizáció során állandó volt, azaz a polimerizáció kváziélő jellegű.



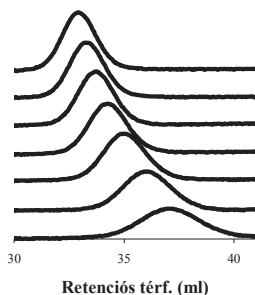
29. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ összetételű polimerizációs elegy $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikonja ($T=80^\circ\text{C}$)

Amint azt a 29. ábra mutatja, a fent említett összefüggés ábrázolása után egyenest kaptunk, azaz a polimerizáció kváziélő módon zajlott le. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy a konverzió növekedésével csökkent a polimer polidiszperzitása (30. ábra).



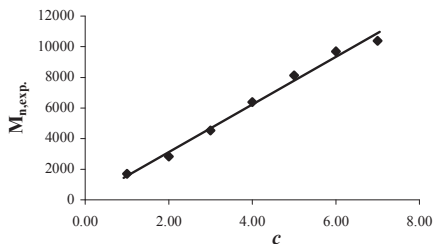
30. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ összetételű polimerizációs elegy M_w/M_n vs. konverzió görbéje

Ezt szemlélteti a kromatogramok kiemelt részeivel a 31. ábra is. A polimerek polidiszperzitása olyan kis érték lett, hogy az már 40 % konverziónál is 1,08-nak adódott, azaz különösen szűk molekulatömeg-eloszlású polimerhez jutottunk úgy, hogy a kiindulási HEA-t a szakirodalomban leírtakkal ellentétben csak vákuumdesztillációval tisztítottuk.



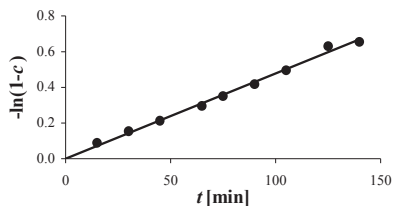
31. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ összetételű polimerizációs elegyből vett polimer minták GPC kromatogramjai

A GPC kromatogramok kiértékelése során az is kiderült, hogy a tervezett ($M_{n,terv.}$) és a kísérleti ($M_{n,kis.}$) átlagos számszerinti molekulatömeg értékek jó egyezést mutatnak (32. ábra), alátámasztva a polimerizáció kváziélő voltát. Az ábrán a kísérleti adatokat pontokkal jelöltük, a tervezett molekulatömeget pedig egy egyenes szemlélteti. Jól látszik, hogy a polimer mintákra kapott átlagos számszerinti molekulatömeg értékek az elméleti egyenes közvetlen közelébe esnek.

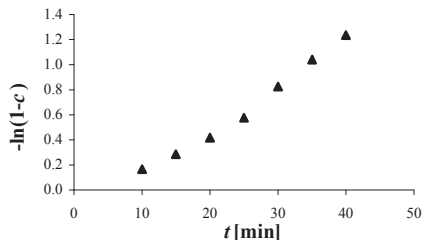


32. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ polimerizációs rendszerrel kapott kopolimerek M_n értékei a konverzió függvényében

Ezt követően vizsgáltuk az átmenetifém-halogenid és a komplexképző ágens mennyiségének hatását a polimerizáció lefolyására. Ezért a már tárgyalt $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ arányú polimerizációs elegy mellé elkészítettük az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:1$ és az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ arányú elegyeket is és ezeket a korábbival azonos körülmények között, 80 °C-on polimerizáltuk. (A konkrét bemérési mennyiségeket lásd a X.1.2.3. függelékben.) A kísérletek nagyon érdekes eredményre vezettek. Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ arányú elegy esetében a polimerizáció kvázielő jellegét megtartotta, azaz a $-\ln(1-c)$ vs. t összefüggés ábrázolása során egyenest kaptunk (33. ábra). Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:1$ arányú esetben a polimerizáció azonban elvesztette kvázielő jellegét, a kapott görbe nem lett lineáris (34. ábra).

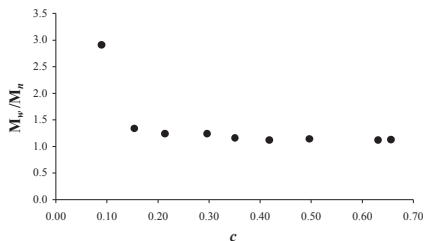


33. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ összetételű polimerizációs elegy $-\ln(1-c)$ vs. t grafikonja ($T=80$ °C)

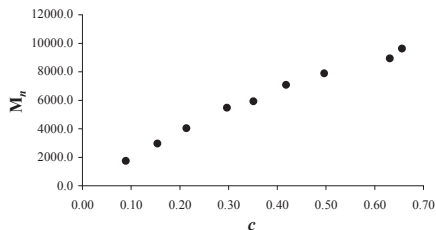


34. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:1$ összetételű polimerizációs elegy $-\ln(1-c)$ vs. t grafikonja ($T=80$ °C)

Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ esetben is, akárcsak a másik kváziélő polimerizációnál, a konverzió növekedésével, azaz a reakció előrehaladtával a polimer polidiszperzitása csökkent (35. ábra) és az elméletileg számított, valamint a kísérletileg kapott számszerinti átlag molekulatömeg értékek jó egyezést mutattak (36. ábra).



35. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ összetételű polimerizációs elegy M_w/M_n vs. c görbéje ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$)



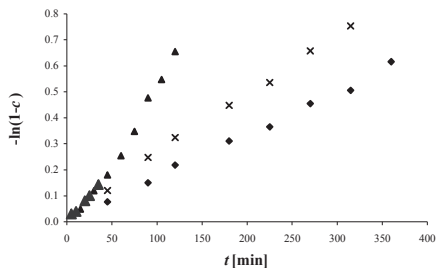
36. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ összetételű polimerizációs elegy M_n vs. c görbéje ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ha a három reakció sebességét összehasonlítjuk, akkor megállapíthatjuk, hogy az $[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:2$ arányú polimerizáció kicsit gyorsabb ($k_{app}=3,93\cdot 10^{-3}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), mint az $[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:0,5:0,5$ arányú ($k_{app}=1,77\cdot 10^{-3}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), de leggyorsabbnak a grafikon alapján az 1:1:1 arányú polimerizáció bizonyul, bár itt a polimerizáció kváziélő jellege elvész.

Következtetésként levonható továbbá az is, hogy a polimerizáció során nem elegendő az átmenetifém-halogenid és a komplexképző egymáshoz viszonyított arányának megfelelő

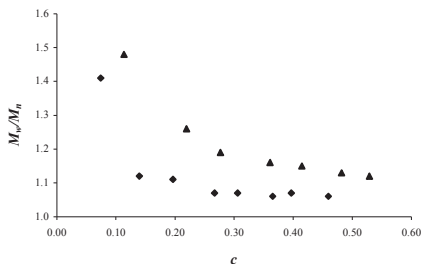
megválasztása, hanem ezeknek az iniciátorhoz viszonyított koncentrációja is eldöntheti a polimerizáció jellegét (azt, hogy a polimerizáció kváziélő lesz-e vagy sem). Hiszen az átmenetifém-halogenid és a komplexképző egymáshoz viszonyított aránya az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:1:1$ és az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:0,5:0,5$ arányú polimerizációk esetén azonos, az első polimerizáció mégsem kváziélő jellegű. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció minden igényt kielégítő korrekt kinetikai leírásánál várhatóan ezt a paramétert is figyelembe kell venni.

Vizsgáltuk a hőmérséklet hatását is a polimerizációra és a kísérletek során kapott eredmény szintén igen érdekesen alakult. Elkészítettük az előbb említettekkel azonos összetételű (és tömegű, lásd a X.1.2.1. és a X.1.2.3 függelék) polimerizációs elegyeket ($[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:2$, $[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:1$, $[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:0,5:0,5$) és ezeket az előbb említett $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -kal szemben most $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on polimerizáltuk. A polimerizációk kváziélő jellegében az előzőekhez képest változást nem tapasztaltunk (37. ábra). Az $1:1:2$ és az $1:0,5:0,5$ arányú polimerizációs elegy $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on polimerizálva is megtartotta kváziélő jellegét, azaz a $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikon az origóból kiinduló egyenesnek adódott. Míg az $1:1:1$ arányú elegy továbbra sem mutatott kváziélő jellegűt, azaz a $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikon egy görbét eredményezett.

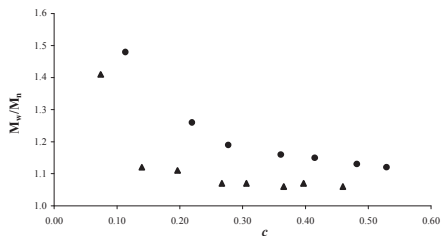


37. ábra Az $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikon az $[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:2$ (♦), $[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:1$ (▲) és $[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:0,5:0,5$ (×) összetételű polimerizációs elegyek esetén ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A polimerizációk kváziélő jellegét támasztják alá az idővel és így a konverzióval csökkenő, igen kis polidiszperzitás értékek (38. ábra), valamint az elméletileg számított és a kísérleti számszerinti átlag molekulatömeg értékek jó egyezése (39. ábra).



38. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ (◆) és a $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ (▲) összetételű polimerizációs elegy M_w/M_n vs. konverzió (c) görbéje ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)



39. ábra: Az $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2$ (▲) és a $[nBA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5$ (●) összetételű polimerizációs elegy M_n vs. (c) görbéje ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Eltérés a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on kivitelezett polimerizációval összehasonlítva csak a polimerizációk egymáshoz viszonyított sebességében adódott. Míg $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on az $1:1:2$ arányú elegy esetében a polimerizáció gyorsabb volt, mint az $1:0,5:0,5$ arányú elegynél, addig $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a helyzet fordítottan adódott, azaz az $1:0,5:0,5$ arányú elegy esetében a polimerizáció gyorsabb volt ($k_{app}=7,61\cdot 10^{-4}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), mint az $1:1:2$ arányú elegy esetében ($k_{app}=5,58\cdot 10^{-4}\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

IV.2.1.3. A polimerizáció vizsgálatának értékelő összefoglalása

Összefoglalásképpen tehát megállapíthatjuk, hogy sikerült az *n*BA és a HEA kopolimerizációját kváziélő polimerizációs körülmények között 80 °C-on és 60 °C-on megvalósítani. A kopolimerizáció során csak hagyományos tisztítási módszerekkel éltünk, a kapott polimerek mégis nagyon szűk molekulatömeg-eloszlásúak lettek.

Vizsgáltuk a hőmérséklet és az iniciátor, átmenetifém-halogenid és komplexképző arány hatását a kopolimerizációra. Ennek során megállapítottuk, hogy az adott kísérleti körülmények között a polimerizáció lefutása és a polimerizáció kváziélő volta függ az alkalmazott hőmérséklettől és a kopolimerizáció során alkalmazott iniciátor, átmenetifém-halogenid és komplexképző egymáshoz viszonyított arányától. Azaz kísérleti eredményeink arra engednek következtetni, hogy a polimerizáció paramétereinek megválasztása során nemcsak az átmenetifém-halogenid és a komplexképző egymáshoz viszonyított arányát kell gondosan megválasztani, mert ezeknek az iniciátorhoz való aránya is befolyásolja a polimerizáció lefutását.

Megállapítottuk továbbá, hogy a kopolimerizációs reakció sebessége a fent említett két paraméter együttes hatásától is függ, a 80 °C-on nagyobb reakciósebességet okozó arány 60 °C-on kisebb hatékonyságúnak bizonyult a reakciósebesség tekintetében.

V. Csillag poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietil-akrilát) előállítása kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerek vizsgálata

V.1. Bevezetés

A IV.2.1.1. fejezetben leírtaknak megfelelően nagy igény mutatkozik *PnBA-b-PS* illetve *PnBA-b-PMMA* blokk-kopolimerek előállítására. Ez az igény nem kizárólag a lineáris, hanem a csillag alakú polimerek esetében is valós, ráadásul ilyen jellegű blokk-kopolimerek előállítása a hagyományos polimerizációs eljárásokkal gyakorlatilag elképzelhetetlen. Ilyen összetett polimer szerkezeteknek a szintézise még a kváziélő eljárások használatával is sokszor bonyolult, azonkívül a keletkező polimer termék általában korántsem lesz egységes: a polimerizációs termék gyakran széles illetve polimodális molekulatömeg-eloszlású, azaz nem egységes illetve többféle polimer keveréke.

Ezen dolgozat keretein belül csillag *PnBA-b-PS* illetve csillag *PnBA-b-PMMA* szintézisének bemutatását is célul tűztük ki. Ennek első lépéseként tekintjük át az alap polimer molekulaként szolgáló csillag *PnBA-ko-PHEA* szintézisét és a polimerizáció vizsgálatát.

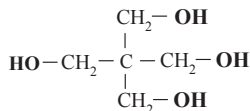
V.2. A csillag iniciátor kiválasztása, szintézise és analízise

V.2.1. A csillag iniciátor kiválasztása és szintézise

Az általános áttekintő részben (II.2.2.3.8. fejezet) leírtaknak megfelelően csillag polimerek előállítására két úton nyílik lehetőség: az „arm first” módszer és a „core first” módszer alkalmazásával. Mivel az utóbbi módszer segítségével jobban definiált szerkezetű, szűkebb molekulatömeg-eloszlású polimer állítható elő, ezért ennek alkalmazása mellett döntöttünk.

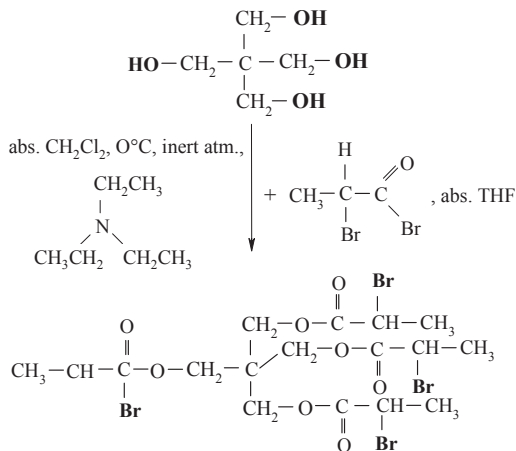
Elsőként az alkalmazni kívánt iniciátort kellett kiválasztanunk. A szakirodalomban már számos multifunkciós iniciátort leírtak [48]. Előállításukhoz vezető egyik jellemző út hidroxil csoportot tartalmazó alapmolekula felhasználása, melyből savbromiddal történő reakcióval állítják elő a kívánt iniciáló csoportot tartalmazó iniciátort. Mi is egy ilyen jellegű reakcióval előállítható iniciátor mellett döntöttünk. A szintézisek során a leggyakrabban az

okoz nehézséget, hogy a közölt előállítási utak pontatlanok, illetve nagyon kis kitermelést lehet velük elérni.



40. ábra: A pentaeritritol képlete

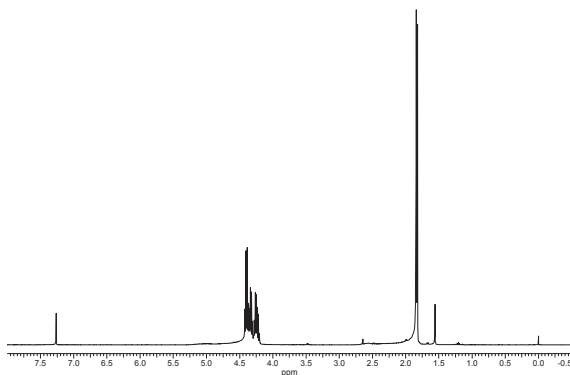
Választásunk egy pentaeritritol (40. ábra) alapú iniciátorra esett, melyet a fentebb általánosságban vázolt reakcióval tettünk iniciálásra alkalmassá a III.3.3. fejezetben leírt kísérleti módon. Az alapmolekulában található hidroxil csoportokat 2-brómpropionil-bromiddal reagáltattuk trietil-amin (TEA) jelenlétében, így jutottunk a funkciós (iniciáló) csoportként a lineáris polimerizációnál alkalmazott metil-2-bróm-propionát iniciátorral analóg szerkezetű négyágú iniciátorhoz. Az iniciátor szintézisének egyszerűsített kivitelezését és a lejátszódó főbb reakciókat a 41. ábra szemlélteti. Ezt az iniciátort tudomásunk szerint eddig még PnBA alapú polimerek előállításánál nem használták. Az általunk kiválasztott iniciátor elkészítésére nem találtunk a szakirodalomban leírást, így a kísérleti részben feltüntetett mennyiségek az általunk optimalizált kísérleti út következményei.



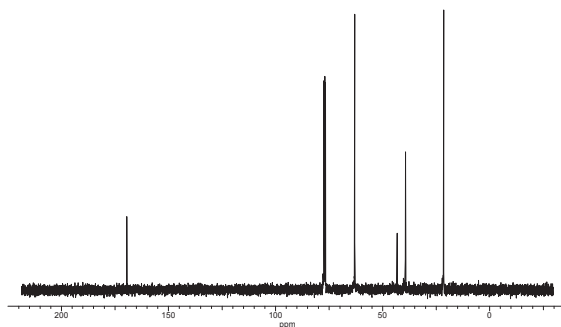
41. ábra: A csillag iniciátor előállítása

V.2.2. A csillag iniciátor analízise

A kapott fehér kristályos terméket ^1H -NMR-es és ^{13}C -NMR-es vizsgálatoknak vetettük alá, hogy megnyugtatóan tisztázhassuk, a kívánt reakció lejátszódott-e, vajon a kapott termék egységes-e, azaz a kiindulási pentaeritritol mind a négy hidroxil csoportja észteresítődött-e. Másrészt analizáltuk, hogy a kívánt termék megfelelő tisztaságban áll-e rendelkezésünkre, azaz a melléktermékeket és a reakció során használt anyagokat sikerült-e a megfelelő mértékben eltávolítanunk a tisztítás során.



42. ábra: A csillag iniciátor ^1H -NMR spektruma



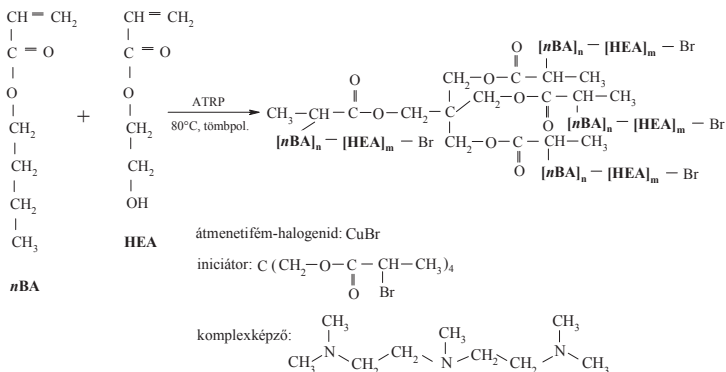
43. ábra: A csillag iniciátor ^{13}C -NMR spektruma

Az NMR vizsgálatok alapján (lásd még X.1.3.1. függelék), mivel minden jelentkező jel a csillag iniciátor egy-egy részének megfeleltethető volt, továbbá a megfelelő integrálok is a várt mennyiségű proton jelenlétére utaltak, megállapíthatjuk, hogy a csillag iniciátor NMR-rel kimutatható szennyeződést (szerves szennyezőt) nem tartalmazott. A ^{13}C -NMR alapján megállapítottuk, hogy az iniciátor mind a négy ága észtereződött, mivel a spektrumon csak 5 szénvonal található, azaz a vegyület szimmetrikusan észtereződött. Az ^1H -NMR spektrumon a CH_2 protonok pedig azért nem szingulettek, mert diasztereotópok (lásd a citromsav CH_2 -je is dublettpárt ad).

V.3. A csillag polimer előállítása és a polimerizáció kinetikai vizsgálata

A lineáris *PnBA-ko*-PHEA előállítás tapasztalatait (IV.2.1. fejezet) felhasználva a négyágú csillag iniciátor, pentaeritritil-2-bróm-propinát (4MBP) szintézisét (III.3.3. és V.2.1. fejezet) követően a csillag *PnBA-ko*-PHEA előállítását a lineáris polimer előállításával azonos körülmények között kíséreltük meg. Ez 80 °C-os reakcióhőmérsékletet illetve $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}] = 1:1:2$ és $1:0,5:0,5$ arányt jelentett az előkísérletek során. (Megj.: A csillag iniciátornak 4 bróm-propionát iniciáló csoportja van, ezek végén a lineáris polimer előállításához is használt iniciáló egység helyezkedik el, ezért jogos az MBP jelölés használata. Amikor a csillag iniciátor esetében a $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}] = 1:1:2$ illetve $1:0,5:0,5$ jelölést alkalmazzuk, akkor valójában a $[\text{4MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}] = 0,25:1:2$ illetve $0,25:0,5:0,5$ eseteket tekintjük, hiszen egy négykarú iniciátor (4MBP) 4 iniciálásra alkalmas egységet tartalmaz. Így a lineáris polimer előállításához képest a bemérendő mennyiségek ezzel a négyes fakorral változnak.) Mivel az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}] = 1:1:1$ arányú polimerizációs elegy a lineáris polimerek előállításakor sem mutatott kváziélő jeleket, ezért a csillag polimer előállításánál ezzel az aránnyal meg sem kíséreltük a reakció kivitelezését.

A várt reakciómechanizmust a 44. ábra szemlélteti. A reakció várhatóan a lineáris *PnBA-ko*-PHEA előállításával azonos módon fog lezajlani azzal a különbséggel, hogy egy iniciátor molekula nem egyetlen lánc képződését fogja elindítani, hanem egyetlen iniciátor molekulából 4 lánc képződésére nyílik a polimerizáció folyamán lehetőség, amelyek egy közös magból indulnak ki, így egyetlen molekulát alkotnak (ezért nevezzük őket alakjuk miatt csillag polimereknek).

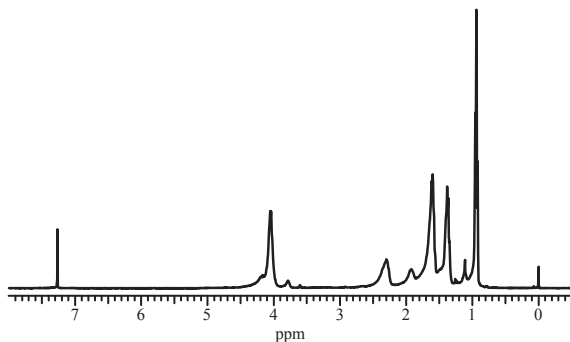


44. ábra: A csillag PnBA-ko-PHEA szintézise

Az előkísérletek során, a III.3.1. fejezetben leírtaknak megfelelően, 80 °C-on történt a reakciók kivitelezése. Ezen a hőmérsékleten az általunk kívánatosnak tartott kb. 40000 g/mol tervezett molekulatömeg (számolva azzal is, hogy nem 100 % konverzióig kívánjuk illetve tudjuk folytatni a reakciót) esetén azonban annyira gyorsnak bizonyult mindkét esetben a polimerizáció, hogy mind a kívánt polimer előállítása, mind a kinetikai vizsgálatok elvégzése lehetetlen volt. Ezért a további kísérleteket 60 °C-on végeztük.

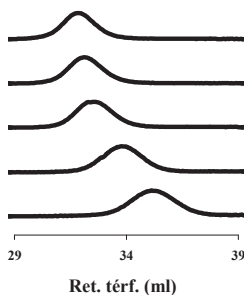
A polimerizációs elegybe a komponenseket tehát a lineáris molekulák előállításánál is alkalmazott [MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:2 illetve 1:0,5:0,5 arányban mértük össze. (A konkrét mennyiségeket lásd a X.1.3.1. függelékben.) A 60 °C-os polimerizációs elegyből előre meghatározott időközönként mintát vettünk, majd a mintákat különböző analitikai módszerekkel vizsgáltuk.

A polimerizáció során levett mintákat összetételük tekintetében ¹H-NMR-rel vizsgáltuk (45. ábra). A csillag polimer esetében ugyanazt az összetételre vonatkozó eredményt vártuk, mint amire a lineáris polimerek esetében jutottunk. Az eredmények megfeleltek a várakozásnak. A számítások alapján (lásd IV.2.1.2. fejezet és X.1.3.1. függelék) a bemérési molarányhoz képest ($n_{\text{nBA}}:n_{\text{HEA}} = 95:5$) a vizsgált mintában a HEA ugyanúgy nagyobb arányban volt megtalálható, mint a lineáris minta esetében ($n_{\text{nBA}}:n_{\text{HEA}} = 93,5:6,5$) és az eltérés is azonos mértékű volt.



45. ábra: A csillag PnBA-ko-PHEA ^1H -NMR spektruma

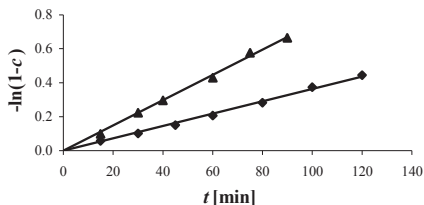
Mivel az ^1H -NMR alapján a mintában kettős kötésre utaló jel nem található („üres” 5-6 ppm tartomány), ezért az ^1H -NMR mérés alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált minta monomert nem tartalmaz. Az elvileg előfordulhat, hogy a minta két (homo)polimer keverékét tartalmazta. Ezt a lehetőséget azonban kizárhatjuk a lineáris polimer molekulák előállításán végzett alapos vizsgálatok, illetve az ott közölt megfontolások alapján (lásd IV.2.1.2. fejezet). Egységes polimer keletkezését támasztja alá továbbá az is, hogy a minták a GPC vizsgálatok alapján nagyon szűk molekulatömeg-eloszlásúnak bizonyultak és monomodálisnak adódtak (46. ábra).



46. ábra: Az $[n\text{BA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:0,5:0,5$ összetételű polimerizációs elegyből vett csillag polimer minták GPC kromatogramjai ($T=60\text{ }^\circ\text{C}$)

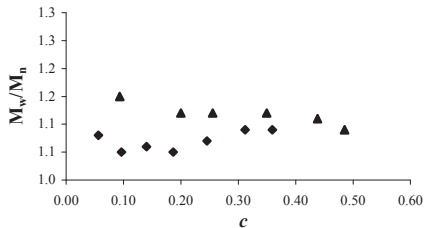
A csillag polimer előállításával kapcsolatban felmerülhet még egy tisztázandó kérdés. Milyen lehet a kapott csillag szerkezete, azaz vajon az iniciálásra alkalmas csoportok mindegyikén megindult-e a polimer lánc növekedése. Ezt a kérdést ^{13}C -NMR segítségével sikerült tisztázni.

A polimerizációs reakciók időbeli lefutását a lineáris polimerek esetén már ismertetett módon követtük. A konverzióértékek kiszámítása után a polimerizációs folyamatok kvázielő jellegének vizsgálatára elkészítettük az $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikont (47. ábra). A grafikon mindkét esetben egyenesnek adódott, azaz a polimerizáció mindkét esetben a hasonló összetételű lineáris polimerizációkéval analóg módon kvázielő jellegűnek bizonyult.



47. ábra: A $[n\text{BA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:2$ (◆) és $95:5:1:0.5:0.5$ (▲) összetételű csillag polimerizációs elegy $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikonja ($T=60^\circ\text{C}$)

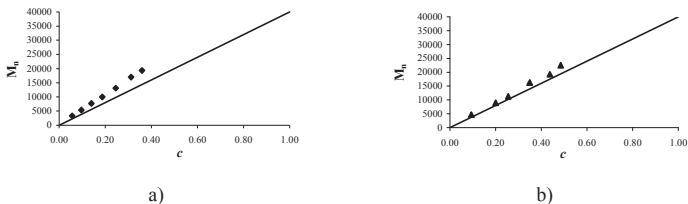
A 48. ábra a konverzió és a polidiszperzitás közötti összefüggést mutatja.



48. ábra: Az $[n\text{BA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:2$ (◆) és $95:5:1:0.5:0.5$ (▲) összetételű csillag polimerizációs elegy M_w/M_n vs. konverzió (c) görbéje

Az ábrán jól látható, hogy míg az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:1:2$ arányú elegy esetében a polidiszperzitás értékek egyetlen minta esetén sem érik el az igen alacsonynak számító $M_w/M_n=1,2$ -es értéket sem, addig az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:0,5:0,5$ arány esetében a polimerizációban a konverzió előrehaladtával a csillag polimer polidiszperzitása jelentősen csökken és olyan kis értéket ér el ($M_w/M_n=1,09$), amely csillag polimerek estében a szakirodalomban leírtak szerint igencsak ritka. (A szűk molekulatömeg-eloszlást a 46. ábra még szemléletesebbé teszi.)

A lineáris polimerizáció elemzésével analóg módon a csillag polimerizációnál is megvizsgáltuk a tervezett ($M_{n,\text{terv.}}$) és a kísérleti ($M_{n,\text{kis.}}$) átlagos számszerinti molekulatömeg értékek egymáshoz képesti viszonyát. Az ábrán a kísérleti adatokat pontokkal tüntettük fel, a tervezett molekulatömegeket pedig egy-egy egyenes jelöli. Amint azt a 49. ábra is jól szemlélteti, a tervezett és a kísérleti értékek jó egyezést mutatnak, ezzel is igazolva a polimerizáció kváziélő voltát.



49. ábra: Az $[\text{nBA}]:[\text{HEA}]:[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=95:5:1:1:2$ a) grafikon és a $95:5:1:0,5:0,5$ b) grafikon összetételű csillag polimerizációs elegy M_n vs. konverzió (c) görbéje (60°C)

V.3.1. Átmenetifém-halogenid és komplexképző arány

A lineáris polimerizáció vizsgálatánál követett logikának megfelelően az átmenetifém-halogenid és a komplexképző arányának befolyását is vizsgáltuk a polimerizáció lefutására illetve annak sebességére. Mint azt a kinetikai vizsgálatoknál feltüntetett grafikonokon is láthattuk, a kísérleteket az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:1:2$ és az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:0,5:0,5$ arányoknál végeztük el. Mivel az $[\text{MBP}]:[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}]=1:1:1$ aránynál kivitelezett polimerizáció már a lineáris polimerek vizsgálata során sem bizonyult kváziélőnek, ezért ennek a polimerizációnak a vizsgálatától ebben az esetben eltekintettünk. Ennek megfelelően összehasonlítottuk a két kváziélő polimerizáció látszólagos sebességi állandóit. Eredményként azt kaptuk, hogy az

[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:2 arány mellett kivitelezett polimerizációk esetében az iniciátorra (4MBP) és nem az iniciátoregységre (MBP) számított $k_{app}=2,78 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, míg az [MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:0,5:0,5 arány esetében $k_{app}=5,55 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Azaz a két polimerizáció látszólagos sebességi állandóját összehasonlítva megállapítható, hogy az 1:0,5:0,5 arány mellett kivitelezett polimerizáció gyorsabb. A sebességen és a különösen szűk molekulatömeg-eloszláson túl a környezetvédelmi, a takarékosági és a tisztíthatósági megfontolások is ezt a polimerizációt preferálják, ezért nagyobb mennyiségű polimer előállításakor ezt az arányt használtuk.

V.4. A csillag polimerizáció vizsgálatának értékelő összefoglalása

A lineáris polimerizációnál tapasztaltaknak megfelelően a polimerizációkat csak az [MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1:2 illetve 1:0,5:0,5 aránynál hajtottuk végre, 1:1:1 aránynál a polimerizáció kivitelezését meg sem kíséreltük, mivel az a lineáris polimerizációk alapján eleve nem bizonyult kváziélőnek.

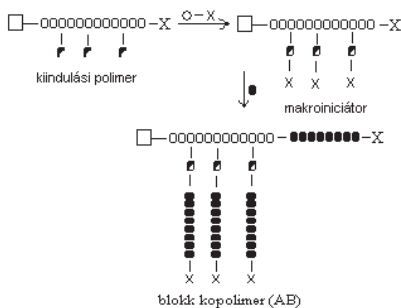
A 80 °C-on kivitelezett polimerizációknál azt tapasztaltuk, hogy a polimerizáció a kívánt molekulatömeg-tartományban kontrollálhatatlanná válik a négyágú csillag iniciátor alkalmazásakor, ezért a polimerizációkat csak 60 °C-on vizsgáltuk. Ezen a hőmérsékleten mindkét fent említett arány esetén kváziélőnek bizonyult a polimerizáció a kinetikai vizsgálatok alapján. A polimerizációk során meglepően szűk molekulatömeg-eloszlású polimerekhez jutottunk.

A lineáris és a csillag polimerizációs eseteket összehasonlítva az a következtetés vonható le, hogy mind a lineáris polimerizációnál, mind pedig a csillag polimerizációnál az iniciátor, átmenetifém-halogenid és a komplexképző különböző arányainál – a polimerizáció hőmérsékletét 60 °C-on tartva – a látszólagos sebességi állandókban különbség tapasztalható, mégpedig konzekvens módon: mindkét esetben nagyobbban bizonyult a polimerizáció látszólagos sebességi állandója az [MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=1:0,5:0,5 aránynál kivitelezett polimerizáció esetében. Ennek megfelelően a polimerizáció időbeli lefutása is gyorsabb volt ebben az esetben.

VI. Ojtott polimerek előállítása kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerek vizsgálata

VI.1. Bevezetés

A lineáris és a csillag szerkezetű *n*-butil-akrilát és 2-hidroxietil-akrilát alapú polimerek előállításának és az előállítási reakciók kinetikájának áttekintése után térjünk át a lineáris polimerekből előállítható ojtásos polimerek szintézisére illetve az előállítási reakciók kinetikájának vizsgálatára. Az előállítás sematikus útját mutatja be az 50. ábra.



50. ábra: Az ojtásos polimer előállításának sematikus útja lineáris polimer szerkezet esetén

Az előzőleg előállított alacsony T_g -jú polimerekre két, az ipari polimerizáció gyakorlatában sűrűn használt monomer ojtását kíséreltük meg. Az egyik ilyen, az ojtásos polimer előállításában résztvevő monomer a sztirol, a másik pedig a metil-metakrilát volt. Mindkét monomerből felépülő polimer T_g -je nagy (100 °C körüli), azaz az ezen monomerekből felépülő polimerek meglehetősen merevek. Az ojtásos polimerek előállítása során tehát olyan polimerekhez fogunk jutni, melyek magukban foglalnak egy gumirugalmas részt, melyhez merev láncok kapcsolódnak. Azaz a polimerek szintézise során egyesítjük a gumirugalmas és a merev polimerek sajátosságait, így várhatóan igen érdekes viselkedésű anyagokat kapunk végtermékként.

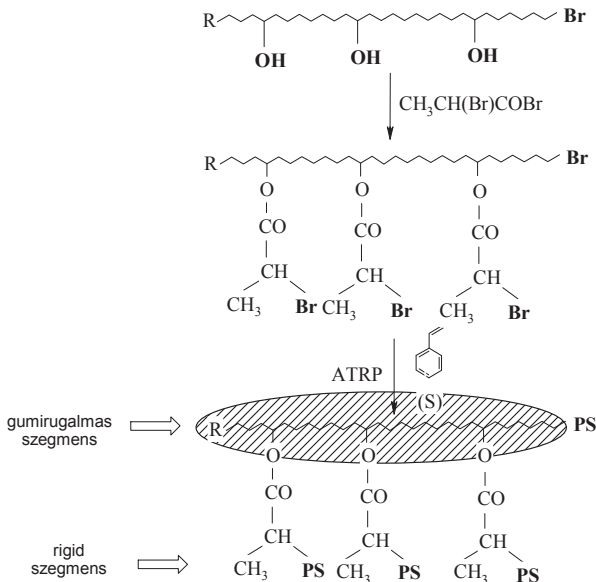
Az ojtásos polimerek előállításakor az alábbi stratégiát követjük: a korábban előállított kopolimer 2-hidroxietil-akrilát egységein található hidroxil csoportokat savbromiddal reagáltatjuk a III.3.2. fejezetben leírt kísérleti úton. A polimerekre így felvitt iniciálós csoport-

tok fognak az ojtásos polimerizáció iniciátoraiként szolgálni. Így jutunk el az általunk iniciálásra használni kívánt makroiniciátorhoz, majd a makroiniciátort reagáltatva a monomerrel ojtásos kopolimert kapunk.

VI.2. A lineáris poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietil-akrilát) funkcionálizálása

VI.2.1. A funkcionalizált PnBA-*ko*-PHEA előállítása

A korábban előállított lineáris polimerok funkcionálizálása a III.3.2. kísérleti fejezetben leírtaknak megfelelően történt. (Egy konkrét reakcióra számított mennyiségeket lásd a X.1.4.2. függelékben.) A reakció főbb lépéseit a lineáris polimerláncból kiinduló szintézis esetére a 51. ábra szemlélteti.



51. ábra: A lineáris *PnBA-ko-PHEA* funkcionálizálásának főbb lépései

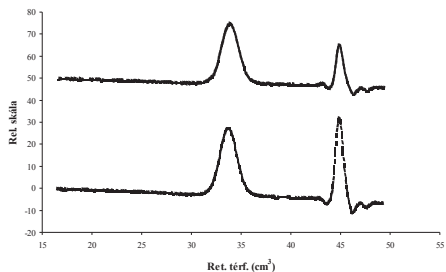
A reakció során a kopolimer láncban található hidroxil csoportokat cseréltük le arra az iniciátoregységre, amelyet már az akrilátok polimerizációja során alkalmaztunk. A reakció során várhatóan egy olyan polimerhez jutunk, melynek hidroxil csoportjai helyén iniciáló egység található és amely a láncának végén továbbra is tartalmazza a kvázielő polimerizáció iniciálására alkalmas csoportot.

A funkcionálizáláshoz szükségünk van az elkészített kopolimer ^1H -NMR spektrumára, melyből kiszámítható a kopolimerbe beépült HEA molaránya, így a funkcionizálni kívánt mintában található hidroxil csoportok száma is. Ennek ismeretében számítható ki a használni kívánt savbromid mennyisége. A funkcionizálásnál figyelni kell még a funkcionizált kopolimer alapos tisztítására, mivel a funkcionizált kopolimerben esetlegesen benntartó szennyezőanyagok az ojtásos polimerizáció kimenetelét befolyásolhatják.

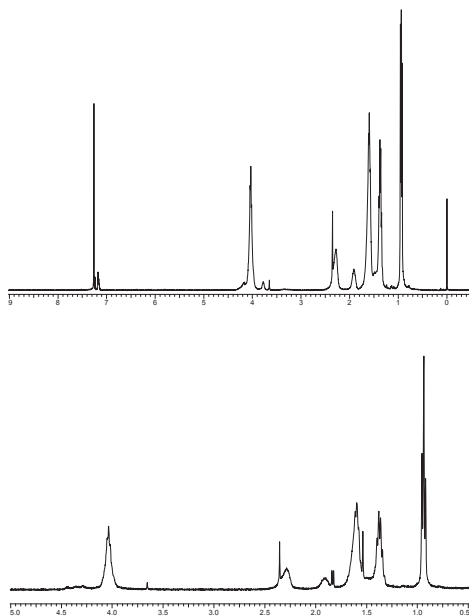
VI.2.2. A funkcionizált lineáris PnBA-ko-PHEA analízise

A funkcionizálási reakció következtében kapott polimert részint GPC, részint pedig ^1H -NMR vizsgálatnak vetettük alá. Egy konkrét esetre vonatkozó GPC kromatogramot illetve ^1H -NMR spektrumot láthatunk az 52. ábra a) illetve b) részében.

a)



b)



52. ábra: A kiindulási és a funkcionizált kopolimer minták GPC kromatogramjai (a) és ^1H -NMR spektrumai (b)

A kiindulási kopolimer és a funkcionizált kopolimer GPC kromatogramjának összehasonlításával megállapítható, hogy a funkcionizálás alatt a polimer molekulatömege és a molekulatömeg-eloszlási görbe jellege változott-e. Ha az eredeti görbéhez képest például a molekulatömeg-eloszlási görbe kiszélesedését tapasztaljuk, a csúcs helye megváltozik, vagy újabb csúcs jelenik meg, akkor következtetni lehet arra, hogy a polimeren nem vagy nem kizárólag a kívánt reakció játszódott le, a kopolimer láncában például láncszakadás történt. Esetünkben, mint az az ábrán is jól látszik, a görbe jellegében és helyében semmiféle változást nem tapasztalhatunk. A kiindulási polimer GPC kromatogramja teljesen egybeesik a funkcionizált polimer kromatogramjával, tehát a kopolimerben a funkcionizálási reakció következményeként GPC-vel detektálható reakció nem játszódott le. Az ^1H -NMR spektrumok analízisével megállapítható, hogy a spektrum jellemző részeinél változások következtek be, melyek a sikeresen végrehajtott funkcionizálásra utalnak. Így a 3,8 ppm-nél a kiindulási, még nem funkcionizált polimer spektrumán a hidroxil csoport melletti CH_2 csoport

hidrogénjének jelei a funkcionálizálást követően eltűnnek, ezzel egyidejűleg a kialakuló -COO-CH(Br)-CH₃ vastagon szedett hidrogénjének jelei pedig 4,2-4,5 ppm-nél megjelennek.

Ezen vizsgálatok tükrében megállapíthatjuk, hogy a funkcionálizálás során a kívánt reakció játszódott le és a kopolimerben található hidroxil csoportokat iniciátoregységekké alakítottuk. Ezen funkcionálizált polimerből kiindulva lehet megkísérelni ojtásos polimerek előállítását.

VI.3. Polisztirolt illetve poli(metil-metakrilát)-ot tartalmazó lineáris poli(*n*-butil-akrilát) alapú ojtásos polimerek

VI.3.1. Bevezetés

Mint azt az előzőekben említettük, ezen ojtásos polimerek előállításával olyan sajátosságos tulajdonságú polimerek előállítását céloztuk meg, melyek magukban foglalnak egy gumrugalmas és egy merev szegmenst. Az ojtás során a II.2.2.2.3.8. fejezetben leírt „grafting from” technikát alkalmaztuk. Az előállított és funkcionálizált lineáris *PnBA-ko-PHEA*-t ATRP-s kísérleti körülmények között stirollal illetve metil-metakriláttal reagáltattuk. A várt reakciót stirollal való reakció esetén az 53. ábra szemlélteti. Az iniciátoregységen illetve a polimer lánc végén található Br az ATRP-s körülmények biztosítása esetén a polimerizációs rendszerbe adagolt monomerrel, esetünkben a stirollal reakcióba lép és polimer lánc, esetünkben polisztirol lánc képződik.

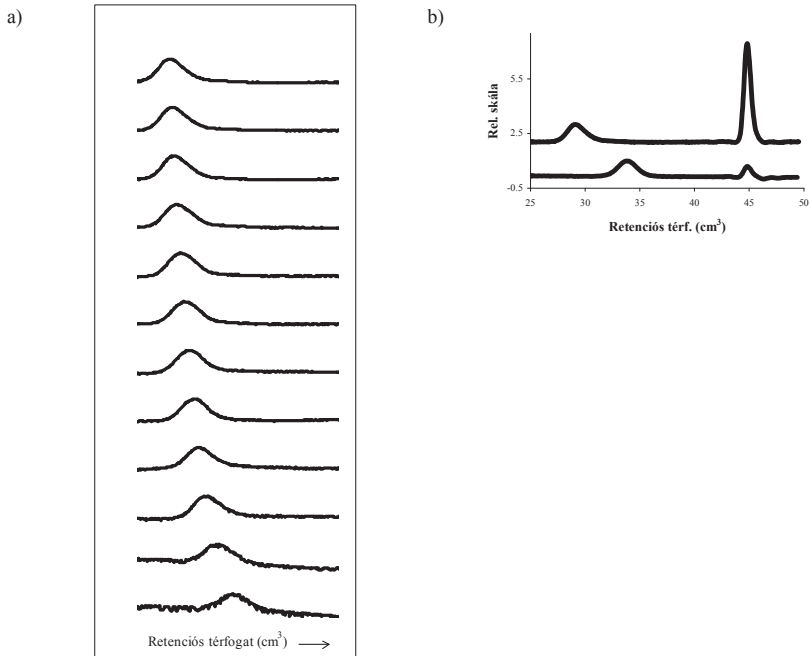
ojtásos polimer jól oldódik mindkét alkalmazott monomerben. Komplexképzőként mindkét monomer esetén az általánosan alkalmazott 2,2'-bipiridil [6] használata mellett döntöttünk, mivel ennek a komplexképzőnek az alkalmazására metil-metakrilát esetében is van példa [6].

A kísérletek kivitelezése a III.3.1. fejezetben leírtaknak megfelelően történt azzal a különbséggel, hogy a polimerizációnál használt lombikba az első oxigénmentesítést megelőzően a szilárd halmazállapotú CuBr és 2,2'-bipiridil mellé bemértük a folyékony halmazállapotú iniciátort és a funkcionizált *PnBA-ko*-PHEA-t is. Mivel a komplexképző ebben az esetben szilárd halmazállapotú volt, nem volt lehetséges ennek beinjektálásával indítani a polimerizációt. (A polimerizáció oldószereként használt monomerekből és a 2,2'-bipiridilből készített törzsoldat beinjektálása sem jöhetett számításba, mivel a 2,2'-bipiridil nem jól oldódik egyik monomerben sem (heterogén illetve részben heterogén katalízis).) Az olajfürdőbe helyezés előtt az iniciátorként alkalmazott funkcionizált kopolimert a korábban inert gáz átbuborékoltatásával is oxigénmentesített monomerben feloldottuk, majd újabb 3 cikluson át tartó oxigénmentesítés következett. A polimerizáció 0 időpillanata a már a monomert is tartalmazó polimerizációs elegy felmelegített olajfürdőbe történő behelyezésével volt egyenértékű. A kívánt reakcióidő letelte után mintavételezés történt. Ezt mindaddig folytattuk, amíg a mintavétel az oldat megnövekedett viszkozitása miatt lehetetlenné nem vált. (Ekkor azonban már a polimerizáció sem a kívánt módon zajlik, hiszen a polimerizációs elegyet nem tudjuk az oldat megnövekedett viszkozitása miatt (megfelelően) kevertetni.) A minták feldolgozása a III.3.1. fejezetben leírtaknak megfelelően történt. (Egy-egy konkrét polimerizációra vonatkozó bemérési adatokért sztirol esetében lásd a függelék X.1.4.3. fejezetét, metil-metakrilát esetében pedig a függelék X.1.4.4. fejezetét.)

VI.3.2. A polimerizáció lefolyásának vizsgálata

VI.3.2.1. Poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietyl-akrilát)-*g*-polisztírol

Az ojtásos polimerizáció lefolyásának vizsgálata a korábbiakban a kopolimerizációknál ismertetettnek megfelelően ment végbe. Elsőként vizsgáltuk a kapott polimerek GPC kromatogramjának jellegét. A kromatogramok (54. ábra) alapján megállapítottuk, hogy a polimerizáció folyamán a feltételezhetően ojtásos polimer molekulatömege folyamatosan nőtt, hiszen a kromatogramokon a csúcs helye folyamatosan a nagyobb molekulatömegek irányába tolódott el (54. ábra (a)).

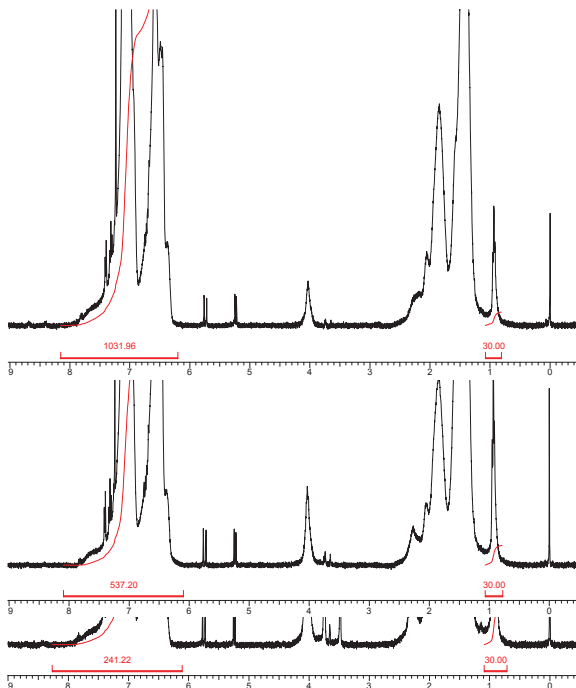


54. ábra: (PnBA-ko-PHEA)-g-PS minták (a) valamint a makroiniciátor és az utolsó mintavétel polimerjének GPC kromatogramja (b)

A makroiniciátorból, azaz a funkcionáliszt kopolimerből pedig nagyobb molekulatömegű polimer keletkezett, hiszen a makroiniciátorhoz tartozó csúcs a polymerizáció során a nagyobb molekulatömegek irányába tolódott el, a makroiniciátor eredeti helyén pedig nem jelentkezett (polimer jelenlétére utaló) csúcs (54. ábra (b)). A görbék lefutása a polymerizáció során nem változott és a minták polidiszperzitása sem nőtt számottevően. (A makroiniciátor polidiszperzitása $M_w/M_n=1,10$, a 360 percnél vett utolsó minta polidiszperzitása pedig $M_w/M_n=1,54$, ami ojtásos polimereknél igencsak kedvezőnek mondható.)

A kapott minták molekulatömege ez esetben GPC alapján nem határozható meg megfelelő pontossággal, csak becsülhető, egyrészt a polimer alakja, másrészt az összetétele miatt, ezért a molekulatömeg időben (a konverzióval) történő változását a GPC alapján nem vizsgáltuk számszerűen.

Az 55. ábra néhány ^1H -NMR spektrumot mutat be.

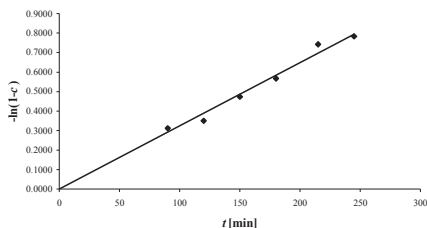


55. ábra: Néhány (PnBA-ko-PHEA)-g-PS minta ^1H -NMR spektruma

A spektrumokat elemezve megállapíthatjuk, hogy a polimer mintákban az idő előrehaladtával – így a molekulatömeg és a konverzió növekedésével – a kiindulási PnBA-g-PHEA funkcionizált kopolimer mennyiségéhez képest arányaiban egyre több a PS mennyisége. Arra, hogy nem a sztírol mennyisége nő a mintákban, az 5-6 ppm tartományba eső kettőskötés jelek integrálértékeiből következtethetünk. Ezek alapján a mintákban nagyon kis mennyiségű sztírol monomer található (tisztítás során benntmaradó csekély mértékű szennyeződés), amely mennyisége a polisztirol tartalomhoz képest elenyésző. Ezt a mennyiséget az integrálások során figyelembe vettük és az összes sztírol mennyiségéből levontuk. Így kaptuk meg az integrálok számításával a PS mennyiségét (vö. még a X.1.4.5. függelékkel). Arra pedig, hogy

nem önálló PS keletkezett (pl. autopolimerizációval), többek között a GPC kromatogramokból következtethetünk. Mivel az $^1\text{H-NMR}$ spektrum alapján a PnBA-g-PHEA – PS mólarány számítható, ezért a polimerek átlag molekulatömege is becsülhető. A GPC kromatogramok és az $^1\text{H-NMR}$ spektrumok vizsgálata alapján bizonyítottnak tekinthetjük, hogy a polimerizáció során ojtásos polimer keletkezett.

A kinetikai mérések során számított konverzió értékek segítségével vizsgálhatjuk a már korábban is alkalmazott módszerrel a polimerizáció ATRP-s jellegét. Az 56. ábra a $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikont mutatja.

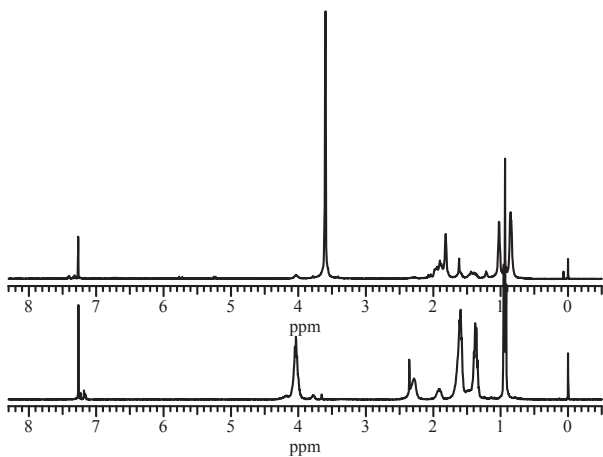


56. ábra: $(\text{PnBA-ko-PHEA})\text{-g-PS}$ előállításának $-\ln(1-c)$ vs. idő görbéje

A grafikon alapján megállapíthatjuk, hogy a konverzióból számított értékek az idő függvényében ábrázolva egy egyenesre illeszkednek, azaz a polimerizáció kvázielő módon játszódott le. Mivel az egyenes az origóból indul, a polimerizáció indukciós periódus nélkül zajlott le.

VI.3.2.2. Poli(*n*-butil-akrilát)-*ko*-poli(2-hidroxietil-akrilát)-*g*-poli(metil-metakrilát)

A $(\text{PnBA-ko-PHEA})\text{-g-PS}$ előállításához hasonlóan előállítottuk a $(\text{PnBA-ko-PHEA})\text{-g-PMMA}$ -t is. Az $^1\text{H-NMR}$ spektrum alapján a szintézis sikeresnek bizonyult (57. ábra). (Konkrét polimerizációk bemérési értékeit lásd a függelék X.1.4.4. fejezetében.) Az ojtásos polimerizáció során keletkező polimerhez tartozó csúcs a GPC kromatogramon (58. ábra) a kiindulási makroiniciátor csúcsához képest a nagyobb molekulatömegek irányába tolódott el, a makroiniciátor csúcsának helyén pedig nem jelentkezett (polimer) csúcs. A minták polidiszperzitása az ojtásos polimerek polidiszperzítéséhez képest továbbra is szűk maradt, az M_w/M_n értéke 1,43 és 1,53 (8 illetve 24 %-os konverziónál) közötti értéknek adódott.



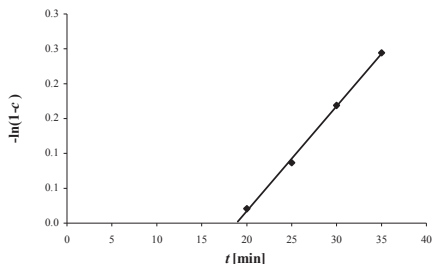
57. ábra: Egy (*PnBA-ko-PHEA*)-*g*-PMMA minta (lent) és a makroiniciátor ^1H -NMR spektruma (fent)



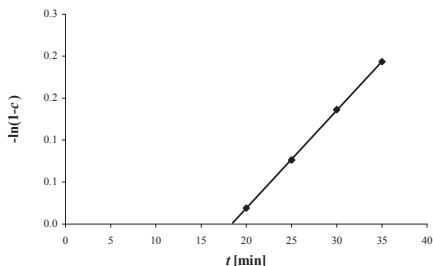
58. ábra: (*PnBA-ko-PHEA*)-*g*-PMMA minták és a makroiniciátor kromatogramja

Az ^1H -NMR vizsgálatok során a (*PnBA-ko-PHEA*)-*g*-PMMA polimer minták spektrumnán kettőskötés jelenlétére utaló jel nem jelentkezett (5-6 ppm tartomány), azaz a mintában

található metil-metakrilát jelenlétére utaló jel monomer jelenlétére nem utalhat, PMMA homopolimer pedig nem keletkezett a polimerizáció során melléktermékként, hiszen annak a GPC kromatogramon jelentkeznie kellett volna. Ezen két vizsgálat alapján bizonyítottnak tekinthetjük, hogy a polimerizáció során a várt reakció játszódott le és a kívánt ojtásos polimerhez jutottunk.



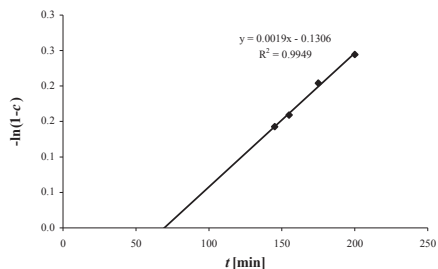
59. ábra: (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA előállításának $-\ln(1-c)$ vs. idő görbéje



60. ábra: Egy másik (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA minta előállításának $-\ln(1-c)$ vs. idő görbéje

A korábbiaknak megfelelően vizsgáltuk az ojtásos polimerizáció kinetikáját is. Az 59. ábra a gravimetriásan megállapított konverzióértékek alapján kapott eredményeket mutatja. Ennek alapján megállapítható, hogy a kapott $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikon a metil-metakrilátos ojtásos polimerizáció esetében is egyenesnek adódott, azaz a polimerizáció kváziélő módon játszódott le. Az egyenes azonban nem az origóból indul, azaz a polimerizációnak indukciós periódusa van. Hasonló indukciós periódus jelenlétét tapasztaltuk a metil-metakrilát polimeri-

zációnál is 4-metil-benzil-bromid iniciátor alkalmazása esetén (lásd IV.1.1.2. fejezet). Mint az már a IV.1.1.2. fejezetben tárgyalásra került, a szakirodalomban is leírtak hasonló jelenséget. A kísérletet azonos körülmények biztosítása mellett megismételve más molekulatömegű makroiniciátorral, ugyanezt a jelenséget tapasztaltuk (lásd 60. ábra). Az indukciós periódus mértéke is gyakorlatilag azonosnak adódott. Vizsgáltuk más komplexképző hatását is a polimerizációra, méghozzá a korábban általunk a metil-metakrilát polimerizációja esetén használt *N*-(*n*-pentil)-2-piridilmetániminét (pypt). (Ezzel a komplexképzővel az irodalmi [166] és saját tapasztalatok alapján az általunk használt iniciátoregységgel indukciós periódus nélkül zajlik a polimerizáció.) Azt tapasztaltuk, hogy bár a polimerizáció sebességére hatással volt a komplexképző megváltoztatása (a polimerizáció lényegesen lassabb lett), az indukciós periódus továbbra is jelentkezett, csak nagyobb értéknél (lásd 61. ábra), azaz a polimerizáció később indult el. Ezekből a kontrollkísérletekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy nagy valószínűséggel nem a makroiniciátor esetleges szennyeződése okozta az indukciós periódus megjelenését és nem is a komplexképző alkalmatlansága vezetett a polimerizáció későbbi megindulásához. Az indukciós periódus fellépése valószínűsíthetően a metil-metakrilát kvázilélő polimerizációját bizonyos esetekben kísérő jelenség, amely nem a polimerizáció ojtásos jellegével hozható összefüggésbe.



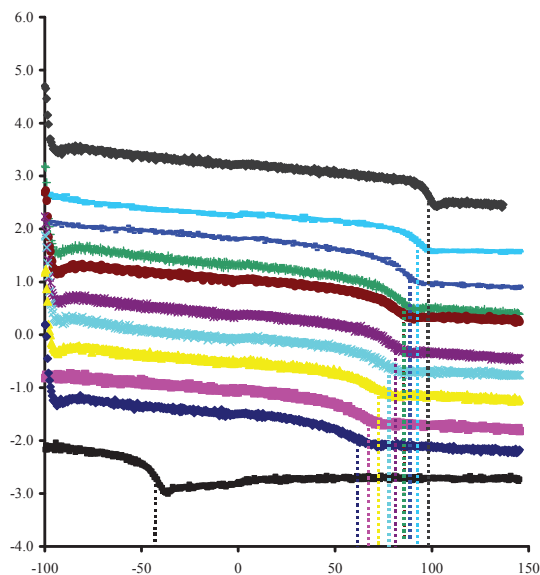
61. ábra: (PnBA-*ko*-PHEA)-*g*-PMMA minta előállításának $-\ln(1-c)$ vs. idő görbéje, komplexképző: pypt

VI.3.3. A lineáris poli(*n*-butil-akrilát) alapú ojtásos polimerek vizsgálata

Az előállított ojtásos polimereket további vizsgálatoknak vetettük alá. Elsősorban arra voltunk kíváncsiak, hogy az előállított bonyolult szerkezetek, amelyek egyetlen molekulán belül gumirugalmas és merev részt ötvöznek, fázisszeeparált szerkezetűek-e, azaz a merev és a

gumirugalmas rész egymástól elkülönülten helyezkedik-e el a molekulán belül, vagy a különböző szegmensek egymással keverednek, homogén egységet képeznek. Ennek a későbbi felhasználás szempontjából lehet jelentősége. Erre a kérdésre DSC vizsgálatok elvégzésével kaphatunk választ.

Különböző összetételű mintasort készítettünk. A mintasor anyagmennyiség-arányos összetételét az ^1H -NMR spektrumok alapján állapítottuk meg (v.ö. a VI.3.2.1 fejezettel illetve a X.1.4.5. függelékkel). Néhány (*PnBA-ko-PHEA*)-*g*-PS minta, a kiindulási és egyben összehasonlításként használt *PnBA-ko-PHEA* valamint egy ATRP-vel előállított PS DSC görbéjét és ezek anyagmennyiség-arányos összetételét a 62. ábra szemlélteti.



62. ábra: Néhány (*PnBA-ko-PHEA*)-*g*-PS minta DSC görbéje

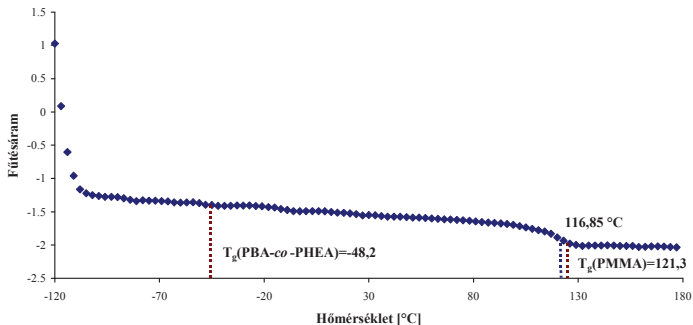
Amint az az ábrából jól látható, a homopolisztirol üvegesedési átmenete (T_g -je) (lásd II.1.2. fejezet) a szakirodalomban megadott érték közelében, 97 °C-nál jelentkezett, a *PnBA-ko-PHEA* T_g -je pedig a *PnBA*-ra megadott érték közelében -48,2 °C-nál. A DSC görbéken látszik, hogy az ojtásos szerkezetű polimer minták görbéjén a homopolimer mintákéval

analóg módon egyetlen üvegesedési átmenet jelentkezik, azaz a minták egységesek, nem fázisszeválasztottan helyezkedik el bennük a gumirugalmas PnBA és a merev PS, vagyis a (PnBA-ko-PHEA)-g-PS az ojtásos polimerben az összetevők jól elegyednek. Az üvegesedési átmenethez tartozó hőmérséklet pedig a várakozásnak megfelelően a minták polisztiroltartalmának növekedésével emelkedik (lásd még a 7. táblázatot).

7. táblázat: A (PnBA-ko-PHEA)-g-PS minták vizsgálati eredményei

$n_{PS}:n_{PnBA}$	üvegesedési átmenet (T_g) [°C]
PnBA-ko-PHEA	-48,2
4,0	54,2
5,0	61,7
5,5	66,4
6,4	73,0
8,0	76,0
8,4	78,2
9,2	81,2
10,8	84,0
18,8	91,3
PS	97,0

Hasonló vizsgálatokat végeztünk a (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA ojtásos polimerek esetében is. A vizsgálatokból kiderült, hogy a poli(metil-metakrilát)-ot tartalmazó ojtásos polimerek a polisztirol tartalmú ojtásos polimerekhez hasonlóan viselkednek. A DSC mérések alapján megállapítható, hogy a (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA polimerek üvegesedési átmenete nagyobb hőmérsékletnél jelentkezik, mint a PnBA-ko-PHEA (-48,2 °C) illetve kisebb, mint a PMMA (121,3 °C) esetében. A (PnBA-ko-PHEA)-g-PS-hoz hasonlóan itt is egyetlen üvegesedési átmenet jelentkezik, ami ez esetben is arra utal, hogy a PMMA tartalmú ojtásos polimerben a merev és a gumirugalmas szegmensek homogén egységet képeznek, fázisszeválasztott szerkezet nem alakul ki. Egy (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA minta DSC görbéjét mutatja be a 63. ábra, a PnBA-ko-PHEA-ra és a PMMA-ra mért üvegesedési átmenet értékeivel együtt. (A konkrét mintában a $m_{PnBA-ko-PHEA}:m_{PMMA}=1:4$ -nek adódott a gravimetriás konverzióértékek alapján.)



63. ábra: Egy (PnBA-ko-PHEA)-g-PMMA minta DSC görbéje

VI.4. A lineáris polimer szerkezetből kiinduló ojtásos polimerizáció vizsgálatának értékelő összefoglalása

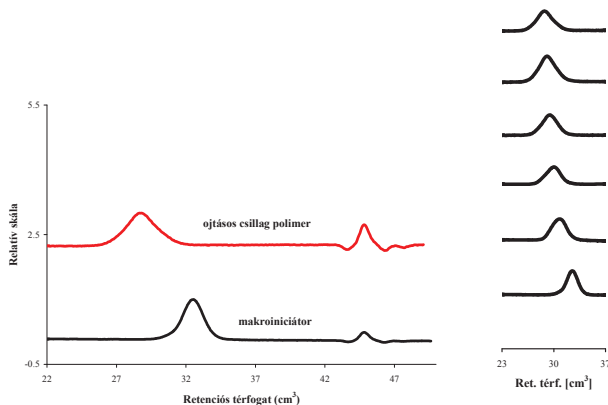
A nagyobb mennyiségben előállított PnBA-ko-PHEA mintákon sikeres funkcionálizálást hajtottunk végre, azaz a polimerekben található hidroxil csoportokat egy észterezés reakcióval ATRP-s iniciátoregységre cseréltük le. Az így kapott makroiniciátorokat ATRP-s ojtásos polimerizáció során sztírollal és metil-metakriláttal reagáltattuk. Így olyan polimerekhez jutottunk, amelyek egyetlen molekulán belül gumirugalmas és merev láncszegmenst tartalmaznak, ráadásul a kapott polimerek a szokásos ojtásos polimerekhez képest igen szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkeznek. Az ojtásos polimerizáció mind a sztírol, mind a metil-metakrilát esetében kvázielő kinetikával zajlott le, de az MMA-s reakció során indukciós periódus lépett fel. Ennek jelentkezése vizsgálataink alapján független az alkalmazott komplexképzőtől, de a komplexképzőnek a polimerizáció sebességére és az indukciós periódus mértékére hatása van.

A mintákat vizsgáltuk DSC-vel is. A vizsgálatok alapján azt mondhatjuk, hogy az általunk előállított ojtásos polimerekben a merev és gumirugalmas szegmensek nem fázisszeparáltan helyezkednek el. Erre abból következtethetünk, hogy a DSC vizsgálatok a vizsgált minták esetében egyetlen üvegesedési átmenet jelentkezését mutatták. Így sikerült várhatóan igen kedvező tulajdonságokkal rendelkező, jól definiált szerkezetű ojtásos polimereket előállítanunk.

VI.5. Csillag *PnBA-ko*-PHEA makroiniciátorokból előállított ojtásos csillag polimer

Az előállított csillag polimer szerkezeteket a lineáris szerkezetekhez hasonlóan iniciátorcsoportokkal lehet ellátni. Így csillag szerkezetű makroiniciátorokhoz lehet jutni. Ezekhez, a lineáris polimereken végrehajtott ojtásos reakcióhoz hasonlóan, rigid szegmensek, például PMMA illetve PS kapcsolható. Ilyen bonyolult ojtásos polimer szerkezetek előállítására szűk ($MWD = \sim 1,5$) molekulatömeg-eloszlással a szakirodalomban nemigen van példa. Ezek a polimerek szerkezetüknél fogva nagy érdeklődésre tarthatnak számot.

Kísérleti munkánk során megvalósítottuk ezt a polimerizációt is. A metil-metakriláttal történő polimerizáció során a kívánt eredményhez jutottunk, nagyon szűk ($M_w/M_n=1,35$) molekulatömeg-eloszlású ojtásos csillag polimereket sikerült előállítanunk (64. ábra).

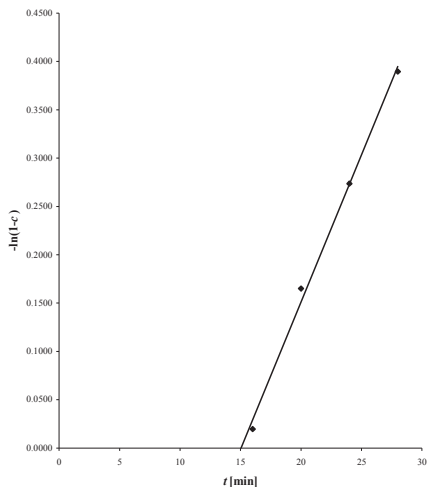


64. ábra: A csillag (*PnBA-ko*-PHEA)-*g*-PMMA és csillag makroiniciátor GPC kromatogramjai

A polimer DSC vizsgálata pedig a lineáris polimerből kiinduló ojtásos polimer esetében tapasztaltakkal azonos eredményre vezetett, azaz az ojtásos csillag polimer DSC vizsgálata során egyetlen üvegesedési átmenet jelentkezett 120,5 °C-nál. Ez ismét arra szolgáltat

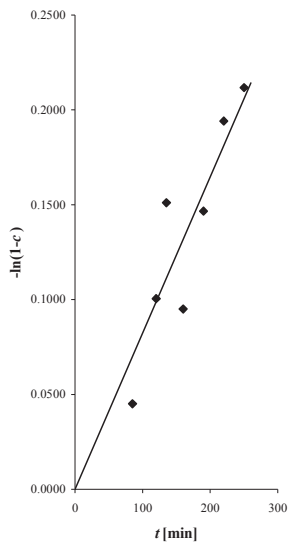
bizonyítékot, hogy a kapott polimerben a merev (PMMA) és a gumirugalmas (PnBA) szegmensek elhelyezkedése nem fázisszevárt, a polimer külbönbözö fizikai tulajdonságokkal rendelkező egységei homogén anyagot képeznek.

A kinetikai vizsgálatok itt is a metil-metakrilátnál korábban tapasztalt jelenséget mutatták. A $-\ln(1-c)$ vs. idő grafikon egyenesnek bizonyult, azaz a polimerizáció kváziélő módon játszódott le, a polimerizációnak azonban indukciós periódusa van, vagyis a polimerizáció nem indul el rögtön a reakció indításakor.

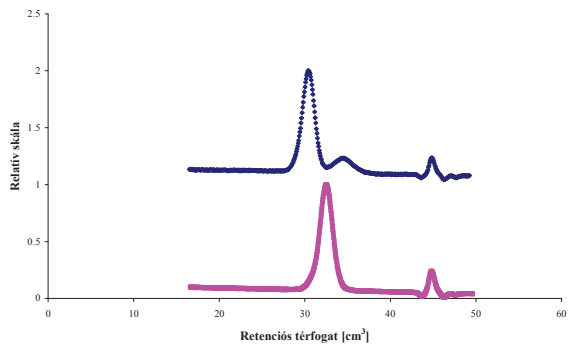


65. ábra: A csillag (PnBA-*ko*-PHEA)-*g*-PMMA előállítása során az MMA fogyasztásának elsőrendű kinetikai ábrázolása [iniciáló egység]:[CuBr]:[bpy]=1:1:3, 90 °C

A sztírollal való ojtásos polimerizáció azonban nem a kívánt a mechanizmus szerint játszódott le. Bár a kinetikai vizsgálatok kváziélő polimerizáció lezajlását jelezték (66. ábra), a GPC kromatogramok tanúsága szerint (67. ábra) az ojtásos polimerizáció során melléktermék is keletkezett.



66. ábra: A csillag (PnBA-ko-PHEA)-g-PS előállításánál az sztírol fogyasztásának elsőrendű kinetikai ábrázolása [iniciáló egység]:[CuBr]:[bpy]=1:1:3, 90 °C



67. ábra: Egy csillag (PnBA-ko-PHEA)-g-PS GPC kromatogramja

Amint az a kromatogramon látható, az ojtásos polimerizáció nem teljesen a várt módon ment végbe. Bár a polimerizáció során a csillag polimer vélhetően iniciátorként viselkedett és a polimerizáció előrehaladásával a polimer molekulatömege folyamatosan nőtt, továbbá ezzel párhuzamosan a gravimetriás mérések alapján a konverzió is növekedett, a kívánt ojtásos polimer mellett megjelent egy kisebb molekulatömegű polimer csúcsa is. Ez a csúcs vélhetően a sztírol autopolimerizációjával keletkezett polimer jelenlétére utal. A jelenség okát és mibenlétét későbbi munka során lehet tisztázni illetve a jelenséget megszüntetni.

Összefoglalásul elmondható, hogy az általunk előállított *PnBA-ko*-PHEA négyágú csillag polimerből szintetizált makroiniciátor alkalmas mind a sztírol, mind pedig a metil-metakrilát ATRP-s polimerizációjára. A képződött ojtásos csillag polimerek, amelyek magát az ugyancsak ATRP-vel előállított *PnBA-ko*-PHEA csillag polimer adja, egyedülállónak tekinthetők, mivel hasonló szerkezettel rendelkező csillag polimerekre nem találtunk példát a szakirodalomban.

VII. Összefoglalás

A dolgozat összefoglalásaként elmondhatjuk, hogy sikerült számos különböző szerkezetű és összetételű polimer előállítását kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval megvalósítanunk.

Elsőként vizsgáltuk a metil-metakrilát 4-metil-benzil-bromiddal iniciált ATRP-s polimerizációját. A polimerizáció kinetikai vizsgálata során kiderült, hogy a polimerizáció lassú iniciálással megy végbe, az iniciátor pedig láncátadó szerként is viselkedik. Így sikerült a szakirodalomban tudomásunk szerint elsőként leírni egy ATRP-s lassú iniciálás rendszert.

A későbbiekben vizsgáltuk az *n*-butil-akrilát és a 2-hidroxietil-akrilát ATRP-s kopolimerizációját. A polimerizációk során egyedülállóan szűk molekulatömegű polimereket állítottunk elő, legyen szó akár lineáris, akár csillag polimer szerkezetekről. Vizsgáltuk a polimerizációk kinetikai lefutását és egyes körülményeknek a polimerizáció lefolyására gyakorolt hatását. Ezen vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a polimerizációk sebessége nemcsak a hőmérséklettől függ, hanem függhet a polimerizáció során alkalmazott átmenetifém-halogenid – komplexképző, sőt az iniciátor – átmenetifém-halogenid – komplexképző aránytól is. Ezek az arányok befolyásolhatják a polimerizáció ATRP-s jellegét is. Különböző hőmérsékleteken az egyes iniciátor – átmenetifém-halogenid – komplexképző aránynál tapasztalt sebességviszonyok megváltozhatnak, az egyik hőmérsékleten gyorsabb reakciót eredményező összetétel egy másik hőmérsékleten lassabbnak bizonyulhat.

Az előállított polimereket módosítás után makroiniciátorként használtuk fel további ATRP-s polimerizációkban. Így állítottunk elő lineáris és csillag szerkezetből kiindulva ojtásos polimereket. Ezen polimerek különlegessége, hogy merev (PS illetve PMMA) és gumrugalmas (*PnBA*) részt ötvöznek egyetlen molekulán belül, ezzel egyesítve magukban két teljesen különböző fizikai tulajdonságot. A molekulákon belül a DSC vizsgálatok tanúsága alapján a merev és a gumrugalmas rész nem fázisszeválasztottan helyezkedik el, homogén egységet képez.

A doktori munka során tehát megvalósítottuk több új szerkezetű polimer előállítását olyan egyszerű módszerekkel és olyan jó eredménnyel, amelyre a szakirodalomban tudomásunk szerint nincs példa. A szintézisen túl kinetikai vizsgálatokat is végeztünk, melyek eredményei közelebb vezethetnek a kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció mechanizmusának jobb megértéséhez.

VIII. Summary

Quasliving atom transfer radical polymerization (ATRP) has attracted significant interest in recent years. This is due to the new possibilities ATRP offers for obtaining a large variety of novel polymer structures.

In the course of my PhD research, the kinetic aspects of the polymerization of methyl methacrylate initiated with 4-methylbenzyl bromide under ATRP conditions were investigated. We found that this polymerization proceeds with slow initiation, and the initiator is not only an initiator but simultaneously it is a transfer agent too. According to our knowledge, we were the first to report on this behavior of this polymerization system.

Copolymerization of *n*-butyl acrylate (*n*BuA) and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) was achieved under ATRP conditions without protection of the hydroxyl group or serve purification of HEA. The kinetic aspects and the effect of the reaction conditions were studied by different initiator, transition metal halogenide and complexing agent ratios at 60 °C and 80 °C. Similar experiments were carried out with both a monofunctional and a star-shaped (tetrafunctional) initiator. Both type of initiators resulted in polymers with narrow molecular weight distributions leading to well-defined linear and star-shaped copolymers.

The resulting *PnBnA-co-PHEA* linear and star shaped copolymers were transformed into macroinitiators with an esterification process. These macroinitiators were utilized to initiate the polymerization of methyl methacrylate and styrene under atom transfer radical polymerization conditions. These polymerizations, first in the literature, resulted in graft and star polymers with narrow molecular weight distributions. DSC measurements showed that the rigid and the flexible components in these new macromolecules are miscible with each other, that in these graft and star polymers are novel homogeneous multicomponent materials.

IX. Irodalomjegyzék

1. G. Odian „*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, Inc., New York **1991**
2. Varga J. „*Makromolekulák kémiája*”, Tankönyvkiadó, Budapest **1992**
3. Pukánszky B. „*Műanyagok*”, Műegyetemi Kiadó, Budapest **1995**
4. Bodor G., L. M. Vas „*Polimer anyagszerkezettan*”, Műegyetemi Kiadó, Budapest **1998**
5. Náray-Szabó Gábor (Szerk.) „*Kémia*”, Akadémiai Kiadó, Budapest **2006**
6. J. P. Kennedy, B. Iván „*Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*”, Hanser, Munich-New York **1992**
7. B. Iván *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 67, 311
8. C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661
9. D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli *US Patent* 4,581,429, **1986**
10. G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon *Macromolecules* **1982**, 15, 909
11. G. Moad, E. Rizzardo *Macromolecules* **1995**, 28, 8722
12. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, K. G. Hamer *Macromolecules* **1993**, 26, 2987
13. C. J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185
14. C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport *Macromolecules* **1996**, 29, 5245
15. D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904
16. D. Benoit, E. Harth, P. Fox, R. M. Waymouth, J. C. Hawker *Macromolecules* **2000**, 33, 363
17. B. Keoshkerian, A. R. Szkurhan, M. K. Georges *Macromolecules* **2001**, 34, 6531
18. Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi *Macromolecules* **2001**, 34, 447
19. M. Nowakowska, S. Zapotoczny, A. Karczmarczyk *Macromolecules* **2000**, 33, 7345
20. J. W. Ma, M. F. Cunningham, K. B. McAuley, B. Keoshkerian, M. K. Georges *J. Polym. Sci., Part A* **2001**, 39, 1081
21. M. F. Cunningham, M. Xie, K. B. McAuley, B. Keoshkerian, M. K. Georges *Macromolecules* **2002**, 35, 59
22. C. Farcet, M. Lansalot, B. Charleux, R. Pirri, J. P. Vairon *Macromolecules* **2000**, 33, 8559
23. C. Marestin, C. Noël, A. Guyot, J. Claverie *Macromolecules* **1998**, 31, 4041
24. K. Matyjaszewski, T. Shigemoto, J. M. Fréchet, M. Leduc *Macromolecules* **1996**, 29, 4167

25. N. A. Listigovers, M. K. Georges, P. G. Odell, B. Keoshkerian *Macromolecules* **1996**, *29*, 8992
26. M. K. Georges, N. A. Listigovers, P. G. Odell, G. K. Hamer, M. H. Quinlan, R. P. N. Veregin *Polym. Prepr.* **1997**, *38(1)*, 454
27. P. MacLeod, M. K. Georges, M. Quinlan, K. A. Moffat, N. A. Listigovers *Polym. Prepr.* **1997**, *38(1)*, 459
28. D. Benoit, S. Grimaldi, J. P. Finet, P. Tordo, M. Fontanille, Y. Gnanou *Polym. Prepr.* **1997**, *38(1)*, 729
29. B. Keoshkerian, M. Georges, M. Quinlan, R. Veregin, B. Goodbrand *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7559
30. D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C. J. Hawker *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904
31. S. Robin, Y. Gnanou *Polym. Prepr.* **1999**, *40(2)*, 387
32. D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929
33. B. Keoshkerian, P. J. MacLeod, M. K. Georges *Macromolecules* **2001**, *34*, 3594
34. C. Farcet, B. Charleux, R. Pirri *Macromolecules*, **2001**, *34*, 3823
35. P. Lacroix-Desmazes, J.-F. Lutz, F. Chauvin, R. Severac, B. Boutevin *Macromolecules*, **2001**, *35*, 8866
36. S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, Y. Gnanou *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2486
37. S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3844
38. C. Farcet, J. Belleney, B. Charleux, R. Pirri *Macromolecules* **2002**, *35*, 4912
39. J. Chierari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559
40. T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Int. Appl. Patent WO9801478* **1998**
41. Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071
42. R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chierari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977
43. D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457
44. M. J. Monteiro, M. Sjöberg, J. Vlist, C. M. Göttgens *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 4206

45. H. de Brouwer, J. G. Tsavalas, F. J. Schrock, M. J. Monteiro *Macromolecules* **2000**, *33*, 9239
46. M. J. Monteiro, R. Bussels, T. S. Wilkinson *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 2813
47. M. S. Donovan, T. A. Sanford, A. B. Lowe, B. S. Sumerlin, Y. Mitsukami, C. L. McCormick *Macromolecules* **2002**, *35*, 4570
48. J.-S. Wang, K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614
49. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721
50. K. Matyjaszewski Ed. „Controlled/Living Radical Polymerization”, American Chemical Society, Washington, DC **2000**
51. K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674
52. H. Fischer *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 1885
53. H. Zhang, B. Klumperman, W. Ming, H. Fischer, R. van der Linde *Macromolecules* **2001**, *34*, 6169
54. H. Zhang, B. Klumperman, R. van der Linde *Macromolecules* **2002**, *35*, 2261
55. H. Fischer *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581
56. M. Souaille, H. Fischer *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378
57. A. Snijder, B. Klumperman, R. van der Linde *Macromolecules* **2002**, *35*, 4785
58. S. Liu, S. Elyasih, A. Sen *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12738
59. M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **2002**, *35*, 330
60. V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 305
61. V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337
62. K.-Y. Baek, M. Kamigaito, M. Sawamoto *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 1937
63. K.-Y. Baek, M. Kamigaito, M. Sawamoto *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 1972
64. S. A. F. Bon, A. G. Steward, D. M. Haddleton *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 2678
65. A. Snijder, B. Klumperman, R. van der Linde *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 2350
66. M. Cassebras, S. Pascual, A. Polton, M. Tardi, J.-P. Vairon *Macromol. Rapid. Commun.* **1999**, *20*, 261
67. A. Muehlebach, F. Rime, U. Pfeiffer *Polym. Prepr.* **1999**, *40(2)*, 332
68. T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507
69. G. Moineau, M. Minet, Ph. Dubois, Ph. Teyssié, T. Senninger, R. Jerome *Macromolecules* **1999**, *32*, 27
70. Y. Shen, S. Zhu *Macromolecules* **2001**, *34*, 8603
71. K. Matyjaszewski, D. A. Schipp, J. Qiu, S. G. Gaynor *Macromolecules* **2000**, *33*, 2296

72. I. Onishi, K.-Y. Baek, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto *J. Polym. Sci.* **2002**, *40*, 2033
73. G. Moineau, M. Minet, Ph. Teyssie, R. Jerome *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1108
74. H. G. Börner, D. Duran, K. Matyjaszewski, M. de Silva, S. S. Sheiko *Macromolecules* **2002**, *35*, 3387
75. F. Ning, M. Jiang, M. Mu, H. Duan, J. Xie *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 1253
76. X. Zhang, J. Xia, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340
77. K.-Y. Baek, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **2002**, *35*, 1493
78. J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **1998**, *31*, 557
79. D. M. Haddleton, R. Edmonds, A. M. Heming, E. J. Kelly, D. Kukulj *New. J. Chem.* **1999**, *23*, 477
80. B. S. Shemper, A. Ersin, Acar, L. J. Mathias *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 334
81. K. Ohno, B. Wong, D. M. Haddleton *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 2206
82. P. Cai-Yuan, T. Lei, W. De-Cheng *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 3062
83. K.-Y. Baek, M. Kamigaito, M. Sawamoto *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 633
84. V. Percec, J.-J. Kim, B. Barboiu, M. Van Der Sluis *Polym. Prepr.* **1997**, *38(2)*, 408
85. T. Senninger, L. Sanchez, V. Darcos, D. Lastecoueres, J.-B. Verlhac *EP 850957*, **1998**
86. H. Paik, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromol. Rapid Comm.* **1998**, *19*, 47
87. K. Matyjaszewski, Y. Nahagawa, C. Jasieczek *Macromolecules* **1998**, *31*, 1535
88. S. G. Gaynor, J. Qiu, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**, *31*, 5951
89. J. Xia, S. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958
90. A. Mühlebach, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**, *31*, 6046
91. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kaigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **1998**, *31*, 6756
92. D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005
93. V. Coessens, Y. Nakagawa, K. Matyjaszewski *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 135
94. K. Matyjaszewski, K. L. Beers, A. Mühlebach, S. Coca, X. Zhang, S. G. Gaynor *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1998**, *79*, 429
95. M. Destarac, B. Boutevin *Macromol. Rapid Comm.* **1999**, *20*, 641
96. S. V. Arehart, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, *32*, 2221
97. M. Teodorescu, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826
98. K. Matyjaszewski, P. J. Miller, J. Pyun, G. Kickelbick, S. Diamanti *Macromolecules* **1999**, *32*, 6526
99. H.-J. Paik, M. Teodorescu, J. Xia, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, *32*, 7023
100. J. Xia, H. Paik, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, *32*, 8310

101. S. G. Roos, A. H. E. Müller *Macromolecules* **1999**, 32, 8331
102. C. Moineau, M. Minet, P. Teyssié, R. Jérôme *Macromolecules* **1999**, 32, 8277
103. P. J. Miller, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, 32, 8760
104. Z.-B. Zhang, S.-K. Ying, Z.-Q. Shi *Polymer* **1999**, 40, 5439
105. B. Klumperman, G. Chambard *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 329
106. S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 350
107. J. Qiu, D. Shipp, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 418
108. P. J. Miller, K. Matyjaszewski, J. Pyun G. Kickelbick, S. Diamanti *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 424
109. M. J. Ziegler, H. Paik, K. A. Davis, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 432
110. H. Paik, M. Teodorescu, J. Xia, M. Destarac, K. Matyjaszewski *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 438
111. D. A. Shipp, G. P. McMurtry, S. G. Gaynor, J. Qiu, K. Matyjaszewski *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 448
112. S. V. Arehart, K. Matyjaszewski *Polym. Prepr.* **1999**, 40(2), 458
113. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto *ACS Symp. Ser.* **2000**, 760, 196
114. G. Chambard, B. Klumperman *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 197
115. S. G. Roos, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 361
116. K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, P. G. Mcmurtry, S. G. Gaynor, T. Pakula *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, 38, 2023
117. M. Bednarek, T. Biedroń, P. Kubisa *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 58
118. S. G. Roos, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Comm.* **2000**, 21, 864
119. J. D. Tong, G. Moineau, Ph. Leclère, J. L. Brédas, R. Lazzaroni, R. Jérôme *Macromolecules* **2000**, 33, 470
120. G. Chambard, B. Klumperman, A. L. German *Macromolecules* **2000**, 33, 4417
121. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, R. Pelton *Macromolecules* **2000**, 33, 5399
122. D. Mecerreyes, J. A. Pomposo, M. Bengoetxea, H. Grande *Macromolecules* **2000**, 33, 5846
123. J. Queffelec, S. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2000**, 33, 8629
124. X.-S. Feng, C.-Y. Pan *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 2235
125. G. Carrot, S. Diamanti, M. Manuszak, B. Charleu, J.-P. Varion *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 4294
126. M. Reyes, X. Yu, D. A. Shipp *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 3268

127. S. H. Yoo, T. H. Yoon, J. Y. Jho *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1319
128. J. L. Fuente, M. Fernández-Garcia, M. Fernandez-Sanz, E. L. Madruga, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1415
129. M. J. Ziegler, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2001**, 34, 415
130. J. L. Fuente, M. Fernández-Garcia, M. Fernandez-Sanz, E. L. Madruga *Macromolecules* **2001**, 34, 5833
131. M. F. García, J. L. Fuente, M. Fernandez-Sanz, E. L. Madruga *Polymer* **2001**, 42, 9405
132. Y. Fuji, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto *Macromolecules* **2002**, 35, 2949
133. G. Chambard, B. Klumperman, A. L. German *Macromolecules* **2002**, 35, 3420
134. S. Coca, C. B. Jasieczek, K. L. Beers, K. Matyjaszewski *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, 36, 1417
135. M. M. Guerrini, B. Charleux, J.-P. Vairon *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 669
136. K. Matyjaszewski, J. Qiu, N. V. Tsarevsky, B. Charleux *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, 38, 4724
137. E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham, S. P. Armes *Chem. Commun.* **1999**, 1285
138. X.-S. Wang, S. F. Lascelles, R. A. Jackson, S. P. Armes *Chem. Commun.* **1999**, 1817
139. X.-S. Wang, R. A. Jackson, S. P. Armes *Macromolecules* **2000**, 33, 255
140. S. McDonald, S. P. Rannard *Macromolecules* **2001**, 34, 8600
141. Z. Guan, B. Smart *Macromolecules* **2000**, 33, 6904
142. Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 956
143. V. Percec, F. Asgarzadeh *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 1120
144. Z. Chen, H. Bao, J. Liu *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 3726
145. G. Moineau, Ph. Dubois, R. Jerome, T. Senninger, Ph. Teyssie *Macromolecules* **1998**, 31, 545
146. J.-S. Wang, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1995**, 28, 7572
147. J. Xia, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1997**, 30, 7692
148. J. Xia, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, 32, 5199
149. X.-P. Chen, K.-Y. Qiu *Macromolecules* **1999**, 32, 8711
150. D.-Q. Qin, S.-H. Qin, X.-P. Chen, K.-Y. Qiu *Polymer* **2000**, 41, 7347
151. D.-Q. Qin, S.-H. Qin, K.-Y. Qiu *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, 39, 3464
152. J. Qiu, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, 32, 2872
153. J. Qiu, T. Pintauer, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **2000**, 33, 7310
154. R. A. Sedjo, B. K. Mirous, W. J. Brittain *Macromolecules* **2000**, 33, 1492

155. X.-P. Chen, K.-Y. Qiu *Chem. Commun.* **2000**, 233
156. X.-P. Chen, K.-Y. Qiu *Chem. Commun.* **2000**, 1403
157. R. N. Keller; H. D. Wycoff *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 1
158. D. Haddleton, D. Kukulj, D. Duncall, A. Heming, A. Shooter *Macromolecules* **1998**, 31, 5201
159. D. Xiao, M. J. Wirth *Macromolecules* **2002**, 35, 2919
160. S. Holmberg, P. Holmlund, C.-E. Wilen, T. Kallio, G. Sundholm, F. Sundholm *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, 40, 591
161. O. Kovács „Metil-metakrilát és metil akrilát atomátadásos szabad gyökös polimerizációja és a polimerek analízise” **1999**, Szakdolgozat
162. M. K. Mishra, J. P. Kennedy *Macromol. Sci.-Chem.* **1987**, A24, 933
163. D. Held, B. Iván, A. H. E. Müller *Macromolecules* **1998**, 31, 7199
164. M. Zsuga, J. P. Kennedy *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1989**, A26, 1305
165. B. Ivan, J. P. Kennedy *Macromolecules* **1990**, 23, 2880
166. Haddleton, D. M.; Clark, A. J.; Crossman, M. C.; Duncalf, D. J.; Heming, A. Ma.; Morsley, S. R.; Shooter, A. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1173

X. Függelék

X.1. Receptgyűjtemény

X.1.1. Lineáris polimerek előállítása kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerek analízise (IV. fejezet)

X.1.1.1. Poli(metil-metakrilát) előállítása 4-metil-benzil-bromid iniciátorral (IV.1. fejezet)

Az 1185 g/mol molekulatömegűre tervezett poli(metil-metakrilát) előállításához bemért mennyiségek:

Név	Mennyiség
4-metil-benzil-bromid	0,8658 g
CuBr	0,6735 g
<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin	2,4710 g
metil-metakrilát	5 cm ³
xilol	15 cm ³

A 2185 g/mol molekulatömegűre tervezett poli(metil-metakrilát) előállításához bemért mennyiségek:

Név	Mennyiség
4-metil-benzil-bromid	0,4329 g
CuBr	0,3357 g
<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin	1,2355 g
metil-metakrilát	5 cm ³
xilol	15 cm ³

A 3185 g/mol molekulatömegűre tervezett poli(metil-metakrilát) előállításához bemért mennyiségek:

Név	Mennyiség
4-metil-benzil-bromid	0,2886 g
CuBr	0,2238 g
<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin	0,8237 g
metil-metakrilát	5 cm ³
xilol	15 cm ³

A 4185 g/mol molekulatömegűre tervezett poli(metil-metakrilát) előállításához bemért mennyiségek:

Név	Mennyiség
4-metil-benzil-bromid	0,2164 g
CuBr	0,1678 g
<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin	0,6178 g
metil-metakrilát	5 cm ³
xilol	15 cm ³

Az 5185 g/mol molekulatömegűre tervezett poli(metil-metakrilát) előállításához bemért mennyiségek:

Név	Mennyiség
4-metil-benzil-bromid	0,1732 g
CuBr	0,1343 g
<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin	0,8237 g
metil-metakrilát	5 cm ³
xilol	15 cm ³

A 6185 g/mol molekulatömegűre tervezett poli(metil-metakrilát) előállításához bemért mennyiségek:

Név	Mennyiség
4-metil-benzil-bromid	0,1442 g
CuBr	0,1119 g
<i>N</i> -(<i>n</i> -pentil)-2-piridil-metánimin	0,4118 g
metil-metakrilát	5 cm ³
xilol	15 cm ³

X.1.2. Poli(*n*-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát) előállítás ***(IV.2. fejezet)***

X.1.2.1. A kísérletek során használt anyagok mennyiségei

A [BA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:2 arányú szintézishez használt anyagok számított mennyiségei.

Név	Mennyiség
2-hidroxietyl-akrilát	0,63 cm ³
<i>n</i> -butil-akrilát	15 cm ³
PMDETA	0,2579 g
CuBr	0,1007 g
metil-2-bróm-propionát	0,1242 g

X.1.2.2. Az ¹H-NMR spektrum kiértékelése

¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,88-1,00 (3H, -CH₃) δ 1,30-1,76 (6H, -CH(CO-)CH₂-CH(CO-)Br, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) δ 2,21-2,49 (2H, (CO)CH) δ 3,72-3,85 (2H, -CH₂-OH) δ 3,93-4,30 (-CO-CO-CH₂-)

X.1.2.3. A kísérletek során használt anyagok mennyiségei

A [BA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:0,5:0,5 arányú (a)), a [BA]:[HEA]:[MBP]:[CuBr]:[PMDETA]=95:5:1:1:1 arányú (b)) szintézishez használt anyagok számított mennyiségei.

a)

Név	Mennyiség
2-hidroxietyl-akrilát	0,63 cm ³
<i>n</i> -butil-akrilát	15 cm ³
PMDETA	0,0645 g
CuBr	0,0504 g
metil-2-bróm-propionát	0,1242 g

b)

Név	Mennyiség
2-hidroxietyl-akrilát	0,63 cm ³
<i>n</i> -butil-akrilát	15 cm ³
PMDETA	0,1290 g
CuBr	0,1007 g
metil-2-bróm-propionát	0,1242 g

X.1.3. Csillag poli(*n*-butil-akrilát)-ko-poli(2-hidroxietyl-akrilát) előállítás ***kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerek vizsgálata (V. fejezet)***

X.1.3.1. A csillag iniciátorok ¹H-NMR (a) és ¹³C-NMR (b) vizsgálatának kiértékelése

- a) (CDCl₃): δ 1,82 (12H, -CH₃) δ 4,24-4,32 (8H, -CH₂-O-) δ 4,38 (4H, -CHBr-)
b) (CDCl₃): δ 21,48 (-CH₃) δ 39,36 (-CHBr-) δ 43,23 (C) δ 63,02 (-CH₂-O-) δ 169,48 (-CO-)

X.1.3.2. A csillag polimer előállítása során felhasznált anyagok mennyiségei (kinetikai mérések)

Az [MBP]:[CuBr]:[PMDETA]= 1:1:2 arányú (a)) és az [MBP]:[CuBr]:[PMDETA]= 1:0,5:0,5 (b)) szintézishez felhasznált anyagok számított mennyiségei.

a)

Név	Mennyiség
2-hidroxietyl-akrilát	0,34 cm ³
<i>n</i> -butil-akrilát	8 cm ³
PMDETA	0,2596 g
CuBr	0,1075 g
csillag iniciátor	0,1266 g

b)

Név	Mennyiség
2-hidroxietyl-akrilát	0,34 cm ³
<i>n</i> -butil-akrilát	8 cm ³
PMDETA	0,0648 g
CuBr	0,0536 g
csillag iniciátor	0,1266 g

X.1.4. Ojtott polimerek előállítása kvázielő atomátadásos gyökös polimerizációval és a polimerek vizsgálata (VI. fejezet)

X.1.4.1. Lineáris funkcionizált PnBA-*ko*-PHEA előállítása

X.1.4.2. Egy kísérlet során felhasznált anyagok mennyiségei

Név	Mennyiség
PnBA- <i>ko</i> -PHEA ($M_n=18000$ g/mol; 6,25 n/n% HEA)	22,5 g
Piridin	1,39 g (1,2 cm ³)
2-brompropionil-bromid	1,42 cm ³
CH ₂ Cl ₂	150 cm ³

X.1.4.3. A (PnBA-*ko*-PHEA)-*g*-PS előállítása során felhasznált anyagok mennyisége egy konkrét esetben (T=125 °C)

Név	Mennyiség
PnBA- <i>ko</i> -PHEA ($M_n=13000$ g/mol)	0,9 g
CuBr	0,0743 g
2,2'-bipiridil	0,2426 g
sztirol	22 cm ³

X.1.4.4. A (PnBA-*ko*-PHEA)-g-PMMA előállítása során felhasznált anyagok mennyisége egy konkrét esetben (T=90 °C)

X.1.4.4.1. Komplexképző: 2,2'-bipiridil

Név	Mennyiség
PnBA- <i>ko</i> -PHEA ($M_n=37700$ g/mol)	0,7540 g
CuBr	0,0602 g
2,2'-bipiridil	0,1968 g
metil-metakrilát	15 cm ³

X.1.4.4.2. Komplexképző: N-(*n*-pentil)-2-piridilmetánimin

Név	Mennyiség
PnBA- <i>ko</i> -PHEA ($M_n=22300$ g/mol)	0,7560 g
CuBr	0,0602 g
N-(<i>n</i> -pentil)-2-piridilmetánimin	0,1480 g
metil-metakrilát	16,7 cm ³

X.1.4.5. Az ¹H-NMR spektrumok felhasználása a (PBA-*ko*-PHEA)-g-PS polimerek PS tartalmának meghatározására

A spektrumok felvételénél oldószerként CDCl₃-at használtunk. A polimer polisztirol tartalmával a $\delta=6,1-8,1$ tartomány integrálértéke arányos, mégpedig 5 protonnak megfelelő intenzitással (aromás protonok). A polimer PnBA-*ko*-PHEA mennyiségével pedig a $\delta=0,8-1,0$ tartomány integrálértéke arányos, mégpedig 3 protonnak megfelelő intenzitással (-CH₃). Ennek ismeretében a két összetevő anyagmennyiség-aránya egyszerűen számítható. (A számításnál a polimerbe „beleragadó” stírol monomer mennyiségét is figyelembe kell venni. Az aromás jelek integrálértékét a $\delta=5,3-5,7$ tartomány kettőskötés melletti protonjainak jeleiből számított integrálértékaránnyal csökkenteni kell.)

X.2. ESI spektrum értelmezését támogató szoftver forráskódja

```
with Text_IO;
use Text_IO;

procedure MSCalc is

    type Monomer_T is ( Elso_Monomer, Masodik_Monomer );
    type Vegcsoport1_T is ( M2P );
    type Vegcsoport2_T is ( KK, H, Br );
    type Kation_T is ( H, Na, K );
```

```

type MonomerTomeg_T is array ( Monomer_T ) of Integer;
type VegcsoportTomeg1_T is array ( Vegcsoport1_T ) of Integer;
type VegcsoportTomeg2_T is array ( Vegcsoport2_T ) of Integer;
type KationTomeg_T is array ( Kation_T ) of Integer;
type MonomerNevek_T is array ( Monomer_T ) of String(1..15);

MonomerTomeg : MonomerTomeg_T := ( Elso_Monomer => 86, Masodik_Monomer => 112 );
VegcsoportTomeg1 : VegcsoportTomeg1_T := ( M2P => 87 );
VegcsoportTomeg2 : VegcsoportTomeg2_T := ( KK => -1, H => 1, Br => 79 );
KationTomeg : KationTomeg_T := ( H => 1, Na => 23, K => 39 );
Ossztomeg : Natural;
MonomerNevek : MonomerNevek_T := (others => (others => ' '));

Sor : String(1..80);
Sorhossz : Natural;
To_File : Boolean := False;
Res_File : File_Type;

begin

Put("Fajlba is irjam az eredményeket (i/n)? ");
Get_Line( Sor, Sorhossz );
if Sor(1) = 'i' or Sor(1) = 'I' then

    To_File := True;

    Put("Ird be a fajl nevet! ");
    Get_Line( Sor, Sorhossz );

    begin
        Create(Res_File, Out_File, Sor(1..Sorhossz));
    exception
        when others =>
            Put_Line("A fajlt nem tudom létrehozni! ");
            To_File := False;
    end;

end if;

Put("Ird be az elso monomer nevet! ");
Get_Line( Sor, Sorhossz );
if Sorhossz > 15 then
    MonomerNevek(MonomerNevek_T'First) := Sor(1..15);
else
    MonomerNevek(MonomerNevek_T'First)(1..Sorhossz) := Sor(1..Sorhossz);
end if;

Put("Ird be az masik monomer nevet! ");
Get_Line( Sor, Sorhossz );
if Sorhossz > 15 then
    MonomerNevek(MonomerNevek_T'Last) := Sor(1..15);
else
    MonomerNevek(MonomerNevek_T'Last)(1..Sorhossz) := Sor(1..Sorhossz);
end if;

loop
    Put ( "Ird be az elso monomer tomeget! " );
    Get_Line ( Sor, Sorhossz );

    begin
        MonomerTomeg(MonomerNevek_T'First) := Natural'Value( Sor(1..Sorhossz));
    exit;
    exception
        when others =>
            New_Line;
            Put_Line("Sajnos ebbol nem tudok szamot csinalni... Probalkozz ujra!");
            New_Line;
    end;
end loop;

loop
    Put ( "Ird be az masodik monomer tomeget! " );
    Get_Line ( Sor, Sorhossz );

    begin
        MonomerTomeg(MonomerNevek_T'Last) := Natural'Value( Sor(1..Sorhossz));
    exit;

```



```

exception
when others =>
    New_Line;
    Put_Line("Sajnos ebbol nem tudok szamot csinalni... Probalkozz ujra!");
    New_Line;
end;
end loop;

loop
    loop
        Put ( "Ird be az ossztomeget! " );
        Get_Line ( Sor, Sorhossz );

        begin
            Ossztomeg := Natural'Value( Sor(1..Sorhossz));
            exit;
        exception
        when others =>
            New_Line;
            Put_Line("Sajnos ebbol nem tudok szamot csinalni... Probalkozz ujra!");
            New_Line;
        end;
    end loop;

    New_Line;
    for I in Monomer_T'Range loop
        Put (MonomerNevek(I) & " ");
    end loop;
    Put("   Vegcsoport1");
    Put("   Vegcsoport2");
    Put("   Kation");
    New_Line(2);

    if To_File then
        New_Line(Res_File, 2);
        Put_Line(Res_File, "Ossztomeg: " & Integer'Image(Ossztomeg));
        for I in Monomer_T'Range loop
            Put(Res_File, MonomerNevek(I) & " ");
        end loop;
        Put(Res_File, "   Vegcsoport1");
        Put(Res_File, "   Vegcsoport2");
        Put(Res_File, "   Kation");
        New_Line(Res_File, 2);
    end if;

    for V1 in VegcsoportTomeg1'Range loop
        for V2 in VegcsoportTomeg2'Range loop
            for K in KationTomeg'Range loop
                for NumberOfKations in 1 .. 2 loop
                    for N in 0 .. (Ossztomeg - VegcsoportTomeg1(V1) - VegcsoportTomeg2(V2) -
KationTomeg(K) * NumberOfKations) / MonomerTomeg(Elso_Monomer) loop
                        for M in 0 .. (Ossztomeg - VegcsoportTomeg1(V1) - VegcsoportTomeg2(V2) -
KationTomeg(K) * NumberOfKations - N * MonomerTomeg(Elso_Monomer)) /
MonomerTomeg(Masodik_Monomer) loop
                            if Ossztomeg - VegcsoportTomeg1(V1) - VegcsoportTomeg2(V2) -
KationTomeg(K) * NumberOfKations - N * MonomerTomeg(Elso_Monomer) - M *
MonomerTomeg(Masodik_Monomer) = 0 then
                                Put("           " & Integer'Image(N));
                                Put("           " & Integer'Image(M));
                                Put("           " & Vegcsoport1_T'Image(V1));
                                Put("           " & Vegcsoport2_T'Image(V2));
                                Put("           " & Kation_T'Image(K));
                                Put(" (" & Integer'Image(NumberOfKations) & " )");
                                New_Line;

                                if To_File then
                                    Put(Res_File, "           " & Integer'Image(N));
                                    Put(Res_File, "           " & Integer'Image(M));
                                    Put(Res_File, "           " & Vegcsoport1_T'Image(V1));
                                    Put(Res_File, "           " & Vegcsoport2_T'Image(V2));
                                    Put(Res_File, "           " & Kation_T'Image(K));
                                    Put(Res_File, " (" & Integer'Image(NumberOfKations) & " )");
                                    New_Line(Res_File);
                                end if;
                            end if;
                        end if;
                    end if;
                end if;
            end if;
        end if;
    end if;
end if;

```

```

        end loop;
      end loop;
    end loop;
  end loop;

  New_Line;
  Put_ ( "Befejezed a munkat (i/n)? " );
  Get_Line ( Sor, Sorhossz );
  exit when Sor(1) = 'i' or Sor(1) = 'I';
  New_Line(2);

end loop;

if To_File then
  Close(Res_File);
end if;

end MScalc;

```